JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER,
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 134

MIT 24 FIGUREN IM TEXT

1 9 3 2

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18 b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt zu Band 134

(Neue Folge)

Heft 1—3

(Mai 1932)

Seite

F. Foerster† und A. Landgraf: Über die Bindung von Schwefel in der Asche bei der Verbrennung von Kohle unter dem Einfluß saurer oder basischer Aschebestandteile. Mit 18 Figuren 1

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Hans Meerwein und Hans Maier-Hüser: Untersuchungen über Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung, VII. Über den Mechanismus der Ätherspaltungen durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Katalysatoren 51

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und Chr. Wiegand: I. Über Dihydronaphtho-pyrazol 82

Heft 4—6

(Juni 1932)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und F. Enbergs: II. Bestimmung der Struktur von Derivaten des Dihydronaphtho-pyrazols 97

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität Szeged (Ungarn).

Viktor Bruckner und Tibor Széki: Über die Zusammensetzung des Haselwurzöles 107

Mitteilungen aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Lwów (Polen).

Bogusław Bobrański: Über den Oxy-6-chinolin-aldehyd-5 und einige daraus dargestellte 5,6-substituierte Chinolinabkömmlinge 141

Seite

Bogusław Bobrański: Über das Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2] 153

Arno Müller: Neue Methode zur Bestimmung der relativen Oberflächenspannung (Capillaraktivität). Ihre Anwendung, insbesondere zur Prüfung ätherischer Öle und verwandter Stoffe. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 4 Figuren . . . 158

Julius Schmidt und Max Eitel: Über das 3-Brom- und 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon. (Studien in der Phenanthrenreihe, XXXVII. Mitteilung) 167

Heft 7—8

(Juli 1932)

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.

Roderich Graf: Die Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe 177

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey, W. Brandt, W. Braun und W. Schommer: Biphenylgrünfarbstoffe (Heteropolare, XVI) . 188

C. H. Möllering: Über die Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf Cellulose 209

Mitteilung aus der Organischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Rostock.

Friedrich Schenck: Zur Theorie der Ringverengerung und damit verwandter Umlagerungen 215

Mitteilung aus dem Laboratorium Gebr. Hepner, Warschau.

B. Hepner und S. Frenkenberg: Untersuchungen über N,N′-substituierte Pyrimidin- und Purin-Derivate. (IV. Mitteilung.) 5-Substitutionsprodukte der 1,3-Methyl-phenyl-barbitursäure 249

Heft 9—12

(August 1932)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn, Anorgan. Abteilung.

Heinrich Rheinboldt, Friedrich Mott und Erwin Motzkus: Tertiäres Butylmercaptan. Mit 2 Figuren 257

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.

R. Stollé: Über Tetrazolabkömmlinge. (Nach Versuchen von K. Ehrmann, D. Rieder, H. Wille, H. Winter und F. Henke-Stark 282

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Heinrich Biltz und Heinz Pardon: Über die Acetylierung der Harnsäuren 310

Heinrich Biltz und Heinz Pardon: Umsetzungen der 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure 335

Autorenregister 353

Sachregister 356

Formelregister 371

CHEMICAL LIBRARY
JUN 7 1932

NEUE FOLGE · BAND 134 · HEFT 1–3

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.60

Ausgegeben am 21. Mai 1932

Inhalt

Seite

F. Foerster† und A. Landgraf: Über die Bindung von Schwefel in der Asche bei der Verbrennung von Kohle unter dem Einfluß saurer oder basischer Aschebestandteile. Mit 18 Figuren 1

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Hans Meerwein und Hans Maier-Hüser: Untersuchungen über Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung, VII. Über den Mechanismus der Ätherspaltungen durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Katalysatoren 51

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

K. v. Auwers u. Chr. Wiegand: I. Über Dihydronaphtho-pyrazol 82

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 134, Heft 1—3 Mai 1932

Über die Bindung von Schwefel in der Asche bei der Verbrennung von Kohle unter dem Einfluß saurer oder basischer Aschebestandteile

Von F. Foerster † und A. Landgraf[1])

Mit 18 Figuren

(Eingegangen am 10. April 1932)

Bei der Untersuchung fester Brennstoffe, insonderheit bei Kohlen, treten der exakten Bestimmung der Reinkohlensubstanz, die zur Beurteilung des Brennstoffs, den gesteigerten Anforderungen der Technik Rechnung tragend, unbedingte Voraussetzung ist, insofern große Schwierigkeiten entgegen, als sich die ursprüngliche mineralische Substanz der Kohle nicht ohne weiteres durch Veraschung ermitteln läßt. Die Gründe hierfür, die weitestgehende Veränderung der mineralischen Substanz während der Verbrennung, sind in der Literatur oft diskutiert worden und auch schon Gegenstand von Untersuchungen gewesen.[2]) Eine wesentliche Rolle spielen die Veränderungen, die neben dem Flüchtigwerden von CO_2 aus Carbonaten und von H_2O aus wasserhaltigen Silicaten bei höherer Temperatur durch Abrösten von Pyrit hervorgerufen werden.[3])

Der verbrannte Schwefel organischen und anorganischen Ursprungs wird nun zum Teil durch gewisse Bestandteile der Aschensubstanz wieder gebunden. Er findet sich dann in den meisten Fällen als Sulfat, unter gewissen Bedingungen auch teilweise als Sulfit und Sulfid in den Verbrennungsprodukten wieder vor. Die Aufnahme des Schwefels in der Aschesubstanz ist selbstverständlich reichlich bei der Anwesenheit vorwiegend basischer Aschebestandteile. Als solche kommen besonders

[1]) Dissertation A. Landgraf, Dresden 1932. Nach dem Tode von F. Foerster zur Veröffentlichung zusammengestellt von A. Landgraf.

[2]) Fritz Schuster, Gas- und Wasserfach 74, 629ff. (1931).

[3]) Foerster u. Landgraf, Brennstoffch. 9, 171ff. (1928).

die Oxyde der Alkalien, Erdalkalien und des Magnesiums in Betracht, soweit sie in der Kohle ursprünglich an Kohlensäure oder an organische Säuren gebunden vorkommen. Aber auch beim Vorhandensein von Silicaten, insbesondere denen des Calciums und Magnesiums, wird eine gewisse Menge Schwefel als Sulfat wieder aufgenommen.[1]) Bei einigen zur Verfügung stehenden Kohlenaschen, die reichliche Mengen Silicate enthalten, ist Calcium in hervorragendem Maße an der Bindung des SO_3 beteiligt. Für die Entstehung des SO_3 sind die Voraussetzungen bei der Verbrennung des Kohleschwefels gegeben. Primär entsteht SO_2, das bei der hohen Temperatur, die mit ungefähr 900° C bei der Veraschungsprobe im Laboratorium angenommen werden kann, mit dem überschüssigen Luftsauerstoff reagierend, folgendes Gleichgewicht bildet:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3. \qquad (1)$$

Liegen in der Ausgangssubstanz Eisenverbindungen, z. B. Pyrit vor, so wird die Reaktion durch das gebildete, als Katalysator wirkende Fe_2O_3 so beschleunigt, daß in den Abgasen trotz stark nach links verschobener Gleichgewichtslage merkliche Mengen von SO_3 auftreten.

Die Reaktion

$$CaSO_4 + SiO_2 \rightleftharpoons CaSiO_3 + SO_3 \qquad (2)$$

kann nach beiden Richtungen verlaufen, wobei steigende Temperaturen den Vorgang nach rechts stark begünstigen. Nach Terres[2]) fällt mit steigendem SiO_2-Zusatz von 5—35% der Beginn dieser Verdrängungsreaktion von 950—757°. Durch Einwirkung von SO_3 auf $CaSiO_3$ kann die Reaktion nach der linken Seite verschoben werden. Die Umkehrung wird in vorliegender Arbeit auf zwei verschiedene Weisen erreicht:

1. Durch Einwirkenlassen von aus hochkonzentriertem Oleum abgeblasenem SO_3 auf $CaSiO_3$.
2. Durch Abrösten von Pyrit im Gemisch mit $CaSiO_3$.

Beim Vorhandensein basischer Ascheteile steigt der in den Verbrennungsprodukten gebundene Schwefel zu sehr erheblichen Mengen an. Hier treten nun Sulfit und Sulfid als Zwischen-

[1]) I. Trifonow u. E. Raschewa-Trifonowa, Brennstoffch. 11, 165ff. (1930).

[2]) E. Terres, Zs. f. angew. Chem. 44, 359 (1931).

produkte der Verbrennung des Schwefels auf, die besonders in reduzierender Atmosphäre zu Reaktionen mit dem ebenfalls gebildeten Sulfat führen. Auf diese Weise kann der Schwefelgehalt der Asche noch nach beendeter Verbrennung der Kohle weitestgehend beeinflußt werden.

Tritt der Schwefel, wie es meistens in der Asche der Fall ist, an Calcium gebunden auf, so wird neben $CaSO_4$ auch CaS und $CaSO_3$ vorhanden sein. Ehe ein stabiler Zustand eintritt, wird nun zunächst das CaS bei genügender Luftmenge teils abgeröstet, teils zu $CaSO_4$ oxydiert.[1]) Das Sulfit wird in untergeordnetem Maße nach

$$4\,CaSO_3 \rightleftharpoons CaS + 3\,CaSO_4 \qquad (3)$$

reagieren oder hauptsächlich bei der herrschenden hohen Temperatur zerfallen:

$$CaSO_3 \rightleftharpoons CaO + SO_2.^{2})$$

Das vorhandene Sulfat wird, insbesondere bei Luftmangel, nach folgender Bruttogleichung reduziert und abgebaut:

$$CaS + 3\,CaSO_4 \rightleftharpoons 4\,CaO + 4\,SO_2. \qquad (5)$$

Befindet sich Sulfat im Überschuß, so müßte es nach Beendigung der Reaktionen noch allein übrig bleiben, was sich durch Experimente bestätigen läßt. Das CaS ist, wenn auch in sehr geringem Maße, außerdem noch dem Angriff durch das auftretende SO_2 ausgesetzt:

$$CaS + 2\,SO_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2\,S^{3}) \qquad (6)$$

$$2\,CaS + SO_2 \longrightarrow 2\,CaO + 3\,S. \qquad (7)$$

Vorstehend erläuterte Reaktionen führen bei weiter fortgesetztem Erhitzen von Kohlenaschen vorwiegend basischen Charakters zu einem Abbau des Sulfatschwefels.

Bei Aschen sauren Charakters unter Anwesenheit von Silicaten oder überschüssiger SiO_2, wo der Ascheschwefel nur als Sulfat vorkommt, tritt zum Unterschiede gegen die vorstehenden Reaktionen lediglich eine Verdrängung durch SiO_3

[1]) J. Trifonow u. E. Raschewa-Trifonowa, Brennstoffch. **11**, 166 (1930).

[2]) Foerster u. Kubel, Zs. f. anorg. u. allgem. Chem. **139**, 269 (1924).

[3]) L. Wöhler, F. Martin u. E. Schmidt, Zs. f. anorg. u. allgem. Chem. **127**, 275 (1923).

oder eine Dissoziation des Sulfates ein, die auch hier den Schwefelgehalt der Verbrennungsprodukte vermindert. Vorliegende Arbeit behandelt nun in Abschnitt I u. II die Bindung von Schwefel an ein Calciumsilicat bezw. an ein Verbrennungsprodukt, ausgesprochen sauren Charakters, in III an ein Produkt von vorwiegend basischen Eigenschaften. In Abschnitt IV werden die Bedingungen näher untersucht, die durch weiteres Erhitzen ein Flüchtigwerden des im Verbrennungsprodukt gebundenen Schwefels herbeiführen.

An einigen sehr asche- und schwefelreichen Brennstoffen werden in Abschnitt V, gestützt auf die vorher gesammelten Erfahrungen, entsprechende Untersuchungen vorgenommen.

Teil I

Einwirkung von SO_3 auf $CaSiO_3$

In Folgendem soll bei Temperaturen um 900° C versucht werden, die bei etwa 750° beginnende bekannte Verdrängungsreaktion

$$CaSO_4 + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3 + SO_3 \qquad (2a)$$

im entgegengesetzten Sinne von rechts nach links zu leiten, indem man SO_3 in einer ganz willkürlich festgelegten Konzentration längere Zeit auf $CaSiO_3$ einwirken läßt. Dieser Reaktion:

$$CaSO_4 + SiO_2 \longleftarrow CaSiO_3 + SO_3 \qquad (2b)$$

wirkt die Nichtflüchtigkeit der SiO_2 und, selbst wenn man größere Überschüsse von SO_3 anwendet, die bei der erwähnten Temperatur schon einen beträchtlichen Betrag erreichende Dissoziation von SO_3 entgegen. Die Temperatur von 900° C wurde gewählt, da sie der bei der Aschenuntersuchung im Laboratorium erreichten am besten entsprechen würde.

Es läge nahe, von dieser umkehrbaren Reaktion (2) als von einem Gleichgewicht zu sprechen. Man hätte es dabei mit einem heterogenen Gleichgewicht zu tun, auf welches die Phasentheorie anzuwenden wäre. Lägen etwa $CaSiO_3$, SiO_2 und $CaSO_4$ als diskrete krystalline Phasen im Gleichgewicht mit der Gasphase SO_3 nebeneinander vor, so würde, laut Phasenregel bei 3 Komponenten und 4 Phasen ($3 + 2 - 4 = 1$), das Gleichgewicht monovariant sein, d. h. bei gegebener Temperatur und einem bestimmten SO_3-Druck befänden sich die drei koexistierenden

Bodenphasen, gleichviel in welchem Mengenverhältnis, im Gleichgewicht. Ist ein vorgelegter p_{SO_3} höher als der Gleichgewichtsdruck, so müßte alles $CaSiO_3$ in $CaSO_4$ umgesetzt werden. Solange jedoch $p_{SO_3} < p_{Gleichgew.}$ ist, muß $CaSO_4 + SiO_2$, unter SO_3-Austritt, vollständig nach $CaSiO_3$ reagieren.

Solche modellmäßig einfache und durchsichtige Verhältnisse sind erfahrungsgemäß bei heterogenen Reaktionen zwischen Bodenkörper und Dampfphasen seltenere Fälle. In Wirklichkeit treten in der Regel viel verwickeltere Situationen ein, so etwa starke zeitliche Verzögerungen in der Einstellung des Gleichgewichtszustandes, die einen praktischen Endzustand als das an sich noch gar nicht erreichte Gleichgewicht vortäuschen; weiterhin Entstehung amorpher Phasen neben der krystallinen, Bildung fester Lösungen von totaler und begrenzter Mischbarkeit und viele andere Momente, die die unmittelbare Anwendung der Phasenregel, überhaupt von Gleichgewichtsvorstellungen auf die experimentellen Befunde, nicht mehr zulassen.

In der vorliegenden Arbeit handelt es sich gar nicht darum, die in Frage stehende umkehrbare Reaktion physikochemisch, speziell phasentheoretisch zu studieren. Vielmehr soll, technischen Problemen entsprechend, untersucht werden, zu welchem praktischen Endzustand, bei willkürlich festgelegten wechselnden Bedingungen, die Reaktionen führen.

Deshalb wird in Folgendem auch nicht von Gleichgewichten, sondern nur allgemein vom praktisch eintretenden Ablauf der Reaktionen und von ihrem unter diesem Gesichtspunkt erreichbaren Endzustand gesprochen werden.

Dies erscheint um so mehr am Platze, als die Reaktionsprodukte, wovon noch später die Rede sein wird, tatsächlich durchgreifende Veränderungen erfahren und das Erreichen stationärer Zustände in erster Linie durch kinetische Erscheinungen, u. a. Diffusionsgeschwindigkeiten, bedingt wird.

1. Das verwendete Material

Um gewiß zu sein, daß die SO_3-Aufnahme nicht durch ungebundenes CaO erfolgt, wurde als Material zur Untersuchung ein Calciumsilicat gewählt, das SiO_2 im Überschuß enthielt.

Diese Substanz stellt einen in HCl leicht aufschließbaren, künstlichen Wollastonit dar.[1]) Die Analyse ergab im Mittel:

$$43{,}3\,\%\ CaO + 56{,}2\,\%\ SiO_2 = 99{,}5\,\%.$$

Das zur Reaktion benötigte SO_3 wurde aus Oleum von 60—65 % SO_3-Gehalt durch Abblasen mit Luft erhalten und über das in einem elektrischen Röhren-Widerstandsofen erhitzte $CaSiO_3$ geleitet.

Da die theoretische Zusammensetzung von Calciummetasilicat 48,3 % CaO und 51,7 % SiO_2 betragen würde, liegt in dem zur Verfügung stehendem Material ein $CaSiO_3$ mit 9,8 % überschüssiger SiO_2 vor:

$$\left.\begin{array}{l} 43{,}3\,\%\ CaO \\ 46{,}4\ \text{„}\ SiO_2 \end{array}\right\} CaSiO_3$$
$$9{,}8\ \text{„}\ SiO_2 \text{ im Überschuß}$$
$$99{,}5\,\%$$

Als Molverhältnis ergibt sich: $CaO:SiO_2 = 1:1{,}29$.

2. Die Versuchsanordnung

Die Ausführung der quantitativen Versuche geschah in folgender Weise:

Die Ausgangssubstanz, etwa 1 g, im vorliegenden Falle Wollastonit, wurde in ein Pt-Schiffchen von 8 cm Länge und 1 cm Breite eingewogen und in den auf die betreffende Versuchstemperatur erhitzten Widerstandsofen gebracht. Um zu vergleichbaren Werten zu kommen, ist es von besonderer Wichtigkeit, einen mit einer möglichst genau festgelegten SO_3-Menge beladenen Luftstrom über das mit $CaSiO_3$ beschickte Schiffchen zu leiten. Es war also zunächst nötig, einen vollkommen gleichmäßig konstanten Luftstrom zu erzeugen, der dann durch ein Oleum von hohem SO_3-Gehalt geblasen wurde und sich auf diese Weise mit SO_3 belud. Zur Messung der zum Überleiten benötigten Luftmenge wurde einer der üblichen Capillarströmungsmesser benutzt.

3. Die Erzeugung des Luftstromes

Einige Schwierigkeiten bereitete die Erzeugung des Luftstromes selbst, da sich die Verwendung von Gasometern bei

[1]) Freundlicherweise durch Dr.-Ing. E. Fricke, Dresden, zur Verfügung gestellt.

den bis zur Dauer von 25 Stunden fortgeführten Versuchen von selbst verbot, und der in einem Wasserstrahlgebläse erzeugte Luftstrom sich infolge seiner Inkonstanz nicht ohne weiteres verwenden ließ. Durch die in Fig. 1 gezeigte Anordnung, die die sonst bei *Dr* übliche Drosselung der mit dem Wasser abfließenden überschüssigen Luft mit einem Schraubenquetschhahn vermeidet, wird die Benutzung des Wasserstrahlgebläses ermöglicht. Der zur Überwindung des in der Apparatur nicht unbeträchtlichen Widerstandes benötigte Drucküberschuß wurde, die sonst auftretenden Druckstöße vermeidend, die ein Messen der Strömungsgeschwindigkeit im Strömungsmesser unmöglich machten, durch ein Steigrohr *St* bewirkt, das das abfließende Wasser, mit überflüssiger Luft gemischt, durchlaufen mußte.

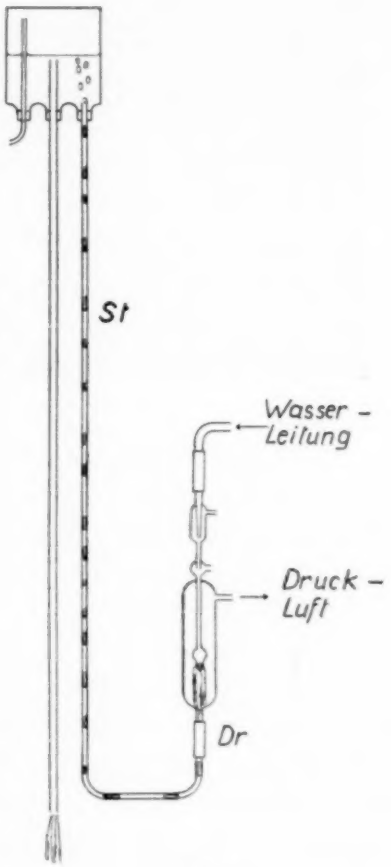


Fig. 1

4. Die Wirkungsweise der Gesamtapparatur

Der Luftstrom passierte dann eine als Luftpuffer dienende, mit capillarem Ableitungsrohr versehene, etwa 5 Liter fassende Flasche, die in Fig. 4 gemeinsam unter *Fl* mit der Gesamtapparatur abgebildet ist. Diese Gesamtanlage entwickelte sich bis zur vorliegenden Form allerdings erst nach einer größeren Reihe von Versuchen, bei denen eine einigermaßen brauchbare Übereinstimmung in den Ergebnissen nicht zu erhalten war. Es ergab sich die Notwendigkeit, die Menge des in einem gewissen Zeitabschnitt übergeleiteten SO_3 durch direkte Wägung zu bestimmen, da die Titration des Oleum in der bekannten Weise, mit n/1-NaOH, zu große Fehlermöglichkeiten aufwies.

Es wurden also zwei Kaliapparate der Firma Greiner & Friedrichs in der in Fig. 2 gezeigten Weise durch einige Normalschliffe und Dreiweghähne vereinigt.

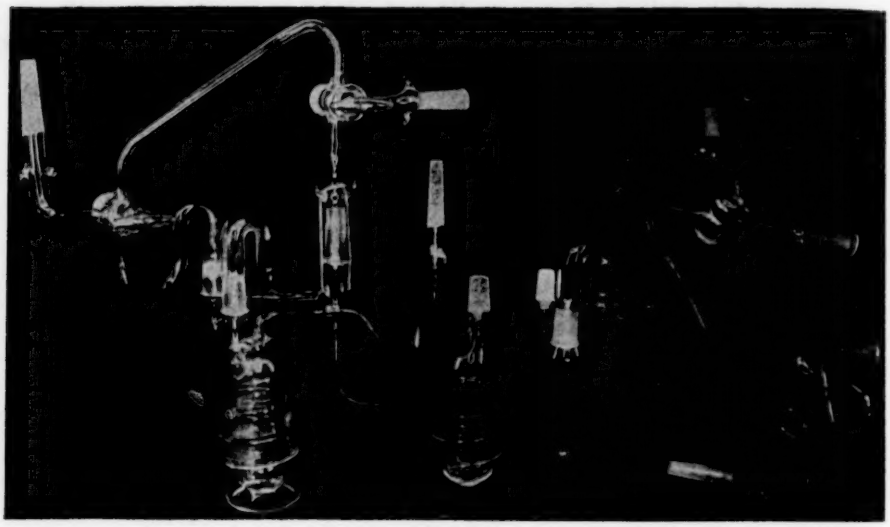


Fig. 2

Das Oleumgefäß, das in Fig. 2 links in zusammengesetztem, rechts in zerlegtem Zustande dargestellt ist, faßte in beiden Gefäßen zusammen etwa 50 g Oleum. Es gestattete fernerhin, infolge seines gedrängten Aufbaues, eine bequeme, genügend genaue Kontrolle seines Gewichtes und war als Ganzes rasch und leicht auswechselbar, was sich bei den länger als 1 Stunde fortgeführten Versuchen als notwendig erwies, um die SO_3-Abgabe in jeder Stunde gleichzuhalten.

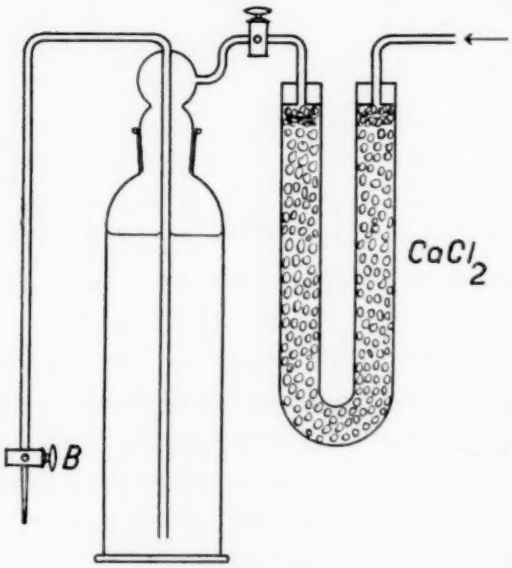


Fig. 3

Durch Umschalten der zwei Dreiweghähne Dw_2 und Dw_3 (vgl. auch Fig. 4) war es möglich, den während des Versuchs durch das Oleum geleiteten Luftstrom durch das die Gefäße überbrückende

Rohr *Ue* zu führen, eine Maßnahme, die später erläutert werden wird.

Die Füllung der Oleumgefäße ließ sich bei Verwendung des in Fig. 3 angegebenen, 1 kg Oleum fassenden Vorratsgefäßes leicht bewerkstelligen. Die in Fig. 2 links zusammengestellte Apparatur, mit 65prozent. Oleum gefüllt, wurde dann vor und nach dem Abblasen gewogen und so die abgeblasene SO_3-Menge bestimmt, die bei einer Luftströmung von 6 Liter/Stunde etwa 5,6—5,8 g SO_3, also auf 1 Liter Luft im Mittel etwa 0,95 g SO_3 mit sich fortführte. Der Aufbau der Gesamtapparatur ist in Fig. 4 veranschaulicht.

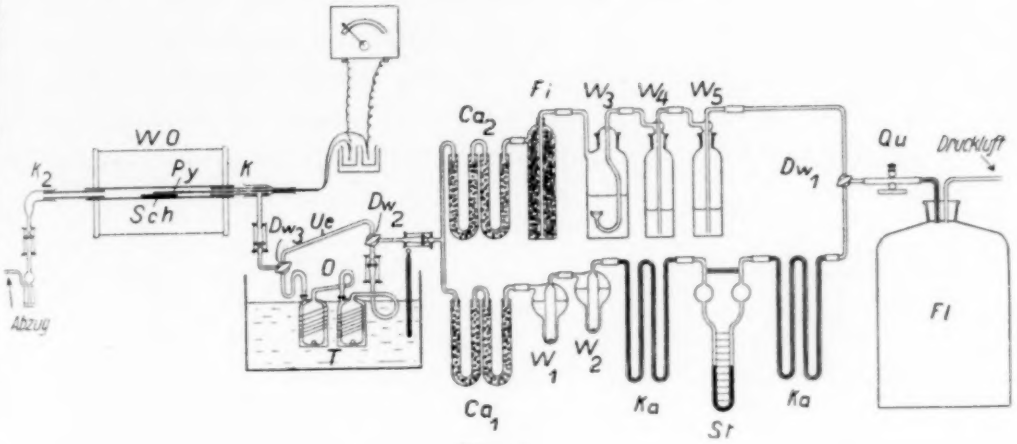


Fig. 4

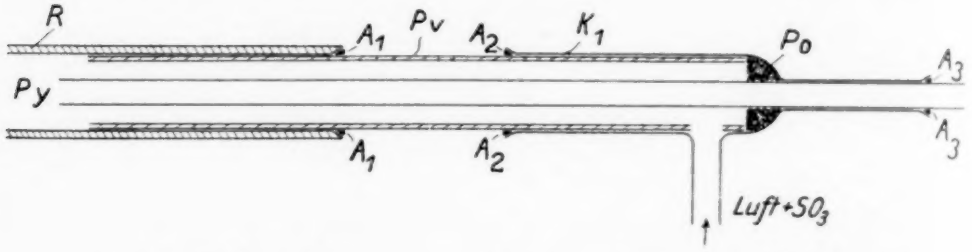
Qu ist ein Preglscher Quetschhahn, durch den eine weitestgehend genaue Regulierung des willkürlich auf 6 Liter/Stunde festgelegten Luftstromes erreicht wird. *St* stellt einen Strömungsmesser dar, *Ka* sind Capillaren, die zur Erhöhung der Reibung dienen, um in der Apparatur erzeugte Druckstöße auszugleichen.[1]) W_1, W_2, W_3, W_4, W_5 enthalten H_2SO_4 und Ca_1, Ca_2 Calciumchlorid zur Trocknung.

Die insgesamt 45—50 g enthaltenden Oleumgefäße *O*, die durch Verbindungsschliffe in die Apparatur eingefügt sind, stehen in einem bei allen Versuchen auf 30° C gehaltenen Thermostaten, der mit *T* bezeichnet, angegeben ist. Der mit

[1]) Durch Herrn Dipl.-Ing. O. Schmitt im Anorg. Inst. der Techn. Hochschule Dresden beim exakten Messen von Gasströmen bereits erfolgreich angewendet.

SO_3 beladene Luftstrom tritt durch *K* in den elektrischen Ofen *WO* ein und streicht über das Pt-Schiffchen *Sch*, in dem sich die eingewogene Substanz befindet. Die Abgase verlassen den Ofen durch die Glaskappe K_2, an der sich, durch Verbindungsschliff verbunden, ein kleiner Blasenzähler befindet, in dem das Gaseinleitungsrohr eben in $H_2SO_{4\,conc.}$ eintaucht, um einen Verschluß gegen von rückwärts eintretende Feuchtigkeit zu erwirken. Die Reaktion vollzieht sich so unter Atmosphärendruck. Die Temperatur wird durch ein Pt/Pt-Rh-Thermoelement *Py* kontrolliert, dessen Anordnung aus der Zeichnung ersichtlich ist.

Nach Beendigung des Überleitens von SO_3 über das im Ofen befindliche Material, ist es notwendig, durch Umschalten der Dreiweghähne Dw_1, Dw_2 und Dw_3 das im Ofen befindliche SO_3 rasch aus der Apparatur zu entfernen. Diesem Zweck dient der oberhalb des Strömungsmessers gezeichnete Teil der Trocknungsanlage, um die zum Versuch selbst benötigte Trockenanlage zu entlasten. Zum Auffangen eventuell durch raschen Luftstrom verstäubter H_2SO_4 ist die mit Glaswolle dicht gestopfte Flasche *Fi* zwischengeschaltet.



R	= Ofenrohr	$A_1 - A_3$	= gestopfte Asbestfasern
P_v	= Porzellanrohr	P_o	= Asbestpolster
K_1	= Glaskappe	P_y	= Pyrometerrohr

Fig. 5

Der säurefeste und hitzebeständige Rohrverschluß (Fig. 5) muß sich, wenigstens auf einer Seite, um das Schiffchen einführen zu können, rasch entfernen und wieder anbringen lassen.

Um eine Diffusion von Feuchtigkeit in das Innere der Apparatur hinein im Laufe der Zeit zu verhindern, wird der Asbest an den Stellen, die nicht öfters gelöst zu werden brauchen, von außen mit etwas Schellacklösung bestrichen. Diese Art des Verschlusses, am anderen Ende in gleicher

Weise ausgeführt, hat sich als durchaus zuverlässig und dicht erwiesen.

Um die Konzentration des SO_3 pro Liter Luft konstant zu halten, wird bei länger als 1 Stunde dauernden Versuchen das Oleumgefäß stündlich gewechselt.

5. Die Ausführung der Versuche

A. Versuche von kurzer Dauer der SO_3-Einwirkung

Als Material wurde in das Pt-Schiffchen 1 g $CaSiO_3$ von 43,3% CaO- und 56,2% SiO_2-Gehalt eingewogen. Das verwendete Oleum hatte die durch Titration ermittelte Konzentration von 62—63% SO_3. Nach dem Einführen des Schiffchens in den Ofen wurde das Oleumgefäß in den Thermostaten eingesetzt und 1 Stunde lang ein Luftstrom von einer Geschwindigkeit von 6 Liter/Stunde mit Hilfe des Quetschhahnes *Qu* und des Strömungsmessers *St* (Fig. 4) genau eingehalten. Nach Beendigung des Versuchs wurde in der schon beschriebenen Weise ein kurzer, aber sehr rascher Luftstrom über die Apparatur und das Reaktionsprodukt geblasen, um einerseits das in der Apparatur befindliche gasförmige, andererseits das eventuell am Reaktionsprodukt oberflächlich anhaftende SO_3 zu beseitigen, das in Verbindung mit der Luftfeuchtigkeit als H_2SO_4 auf das $CaSiO_3$ einwirkt und das Reaktionsergebnis erheblich trüben könnte.

6. Untersuchung der Reaktionsprodukte

Die Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab in allen Fällen ausschließlich die Anwesenheit von Sulfat.

Die quantitative Bestimmung des SO_3-Gehaltes des Reaktionsproduktes konnte sich also auf Zurückwägen der Substanz beschränken, wobei als Differenz die aufgenommene SO_3-Menge resultierte.

Die Bestimmung des SO_3 als $BaSO_4$, durch Digerieren mit Ammoncarbonatlösung[1]) und Fällen mit $BaCl_2$ ausgeführt, zeigte an einigen Blindproben völlige Übereinstimmung mit der oben ermittelten SO_3-Menge.

[1]) F. Foerster u. A. Landgraf, Brennstoffch. 9, 171 (1923).

Tabelle I

Einwirkung von SO_3 auf $CaSiO_3$, Dauer 1 Stunde, Einwaage 1 g

	Nr.	% SO_3 im Reaktionsprodukt		% Gewichtszunahme (SO_3 ber. auf Einw.)		Mol. SO_3 auf 1 Mol. CaO
900° C	I	5,01	5,08	5,28	5,36	0,087
	II	5,04		5,32		
	III	5,19		5,47		
800° C	I	4,09	4,25	4,27	4,44	0,072
	II	4,40		4,60		
1000° C	I	4,15	4,11	4,33	4,29	0,069
	II	4,07		4,24		

Die unter der Spalte: Mol. SO_3 auf 1 Mol. CaO berechnen sich folgendermaßen: Bei der vollständigen Verschiebung der Reaktion (2) nach rechts vermögen die ursprünglich vorhandenen 43,3 Teile CaO 61,8 Teile SO_3 zu 105,1 Teilen $CaSO_4$ zu binden. Tatsächlich wurden bei 900° C nur 5,36 Teile SO_3, also: 8,68% der theoretisch möglichen Menge aufgenommen, das sind 0,087 Mol. gegenüber dem theoretischen Grenzbetrag von 1 Mol.

Die Versuche bei 800 und 1000° C zeigten eine verminderte Aufnahme von SO_3, die sich bei der niederen Temperatur auf geringe Reaktionsgeschwindigkeit, bei der hohen Temperatur auf gesteigerte Verdrängung von SO_3 durch SiO_2 und erhöhte Dissoziation von SO_3 zurückführen läßt.

Unter Zugrundelegung dieser Ergebnisse zeigte sich, daß die Temperatur von 900° C unter den beschriebenen Bedingungen die stärkste Umsetzung zeitigt. Auch aus diesem Grunde wird diese Versuchstemperatur in erster Linie für die weiteren Versuche beibehalten.

B. Versuche von langer Dauer der SO_3-Einwirkung

Im nächsten Versuch soll geklärt werden, wieviel SO_3 bei längerer Versuchsdauer unter gleichen Bedingungen überhaupt gebunden werden kann, d. h. wie und in welchem Zeitraume sich hier nach (2a) ein praktischer Endzustand einstellt. Die Versuche wurden bis zu einer Dauer von 25 Stunden ausgedehnt. Nach Ablauf jeder Stunde wurde das Oleumgefäß gewechselt und eine Wägung des Reaktionsproduktes vorgenommen. Beim ersten Versuch erfolgte eine Zwischenwägung ohne Oleumwechsel nach Verlauf von 45 Minuten.

Tabelle II

Einwirkung von SO_3 auf $CaSiO_3$, 900° C, Einwaage etwa 1 g

Dauer (Stunden)	I		II		III	
	% SO_3 im Reaktionsprodukt	Mol. SO_3 / Mol. CaO aufgenommen	% SO_3 im Reaktionsprodukt	Mol. SO_3 / Mol. CaO aufgenommen	% SO_3 im Reaktionsprodukt	Mol. SO_3 / Mol. CaO aufgenommen
3/4	4,70	0,080	—	—	—	—
1	4,89	0,083	5,03	0,086	4,97	0,085
2	5,28	0,090	5,39	0,092	5,33	0,091
3	5,57	0,095	5,69	0,098	5,64	0,097
4	5,75	0,099	—	—	5,88	0,101
5	5,91	0,101	—	—	6,07	0,105
6	6,08	0,105	—	—	6,25	0,108
7	6,20	0,107	—	—	6,37	0,110
8	6,32	0,109	—	—	6,47	0,112
9	6,44	0,111	—	—	—	—
10	6,51	0,113	—	—	—	—
11	6,60	0,114	—	—	—	—
12	6,73	0,117	—	—	—	—
13	6,79	0,118	—	—	—	—
14	6,88	0,120	—	—	—	—
15	6,91	0,120	—	—	—	—
16	6,99	0,122	—	—	—	—
17	7,10	0,124	—	—	—	—
18	7,16	0,125	—	—	—	—
19	7,23	0,126	—	—	—	—
20	7,30	0,128	—	—	—	—
21	7,38	0,129	—	—	—	—
22	7,45	0,130	—	—	—	—
23	7,52	0,132	—	—	—	—
24	7,64	0,134	—	—	—	—
25	7,69	0,135	—	—	—	—

Der Verlauf dieses Versuchs zeigte, daß nach 6 Stunden nur eine stündliche Zunahme von 0,002, nach 12 Stunden bis zum Abbruch (25 Stunden) noch eine Zunahme von 0,002 bis 0,001 Mol./Stunde stattfand.

Um festzustellen, ob die langsame Annäherung an den Endzustand daher rührt, daß die immerhin 2—3 mm betragende Schichtung des Materials im Schiffchen und eine beobachtete geringe Sinterung während des Versuchs eine verzögerte Einwirkung des SO_3 auf alle Substanzteile bewirkte, wurde bei Versuch II und III in Tab. II nach jeder Wägung das Reaktionsprodukt im Achatmörser pulverisiert und gut durchgemischt. Es ergab sich keinerlei Unterschied.

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte aus Tab. II ist in Tab. III vereinigt.

Tabelle III

Bestandteile	Vor Beginn	Nach 3 Stdn.	Nach 8 Stdn.	Nach 25 Stdn.
CaO . . .	43,3 %	40,8 %	40,5 %	40,0 %
SiO_2 . . .	56,2 „	53,0 „	52,6 „	51,9 „
SO_3 . . .	—	5,7 „	6,5 „	7,7 „
oder:				
$CaSiO_3$ . .	89,7 „	76,4 „	74,5 „	71,7 „
$CaSO_4$ . . .	—	9,7 „	11,1 „	13,1 „
SiO_2 i. Übersch.	9,8 „	13,4 „	14,0 „	14,8 „

Den Verlauf des Versuchs veranschaulicht Fig. 6 als graphische Darstellung der molaren SO_3-Zunahme bzw. $CaSO_4$-Bildung in Abhängigkeit von der Zeit.

Hieraus ist zu ersehen, daß sich ein Endzustand selbst nach Verlauf von 25 Stunden nicht einstellt, daß vielmehr noch eine geringe fortlaufende Zunahme von SO_3 beobachtet wird.

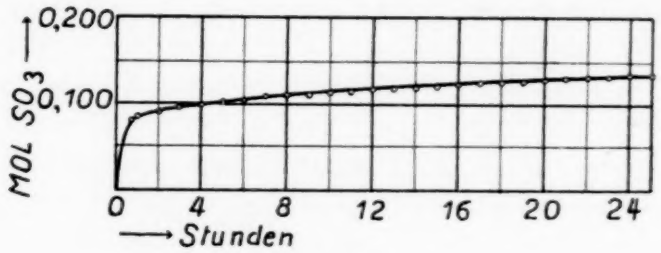


Fig. 6 [1])

Um die Frage der weiter langsam ansteigenden SO_3-Aufnahme zu klären, erweist es sich als notwendig, hier noch einige Versuche anzuführen. Zunächst soll an einem Gemisch, das zusammengemischt dem Reaktionsprodukt des 25 Stunden-Versuchs genau entspricht, die weitere Aufnahmefähigkeit von SO_3 untersucht werden. Als Substanz diente das früher schon verwendete $CaSiO_3$ von bekannter Zusammensetzung, eine sehr reine, geglühte Kieselsäure von 99,7—8 % SiO_2 und ein $CaSO_4$, das vollkommen wasserfrei war und ebenfalls einen Reinheitsgrad von 99,6—7 % aufwies. Der mit dem mechanischen Ge-

[1]) Mol. SO_3 ist abgekürzt und bedeutet hier, wie bei allen folgenden Figuren: Mol. SO_3 auf 1 Mol. CaO.

misch ausgeführte Versuch dauerte 18 Stunden. Eine Wiederholung von 1 bzw. 3 Stunden zeigte völlige Übereinstimmung.

Das Reaktionsgemisch enthielt 79,5 % $CaSiO_3$ und 9,8 % SiO_2-Überschuß, daneben weitere 7,0 % SiO_2 + 13,1 % $CaSO_4$. Aus Gründen der Raumersparnis sei hier nur die graphische Darstellung des Reaktionsverlaufs in Fig. 7 gezeigt, woraus unter Berücksichtigung von Fig. 6 zu ersehen ist, daß ein mechanisches Gemisch von gleicher Zusammensetzung, wie nach Beendigung des 25 Stunden-Versuchs, ungeachtet der Anwesenheit von $CaSO_4$, noch einmal sprunghaft SO_3 aufzunehmen vermag. Dieses Verhalten des in einem Falle durch Sättigung mit SO_3, im anderen Falle durch mechanische Mischung erhaltenen Reaktionsproduktes läßt sich dahingehend erklären, daß, abgesehen von einem anderen Moment, das später noch besprochen werden soll, die langsame Diffusion des zunächst an der Oberfläche gebildeten $CaSO_4$ in das Innere der $CaSiO_3$-Teile die Einwirkung von weiterem SO_3 verzögert.

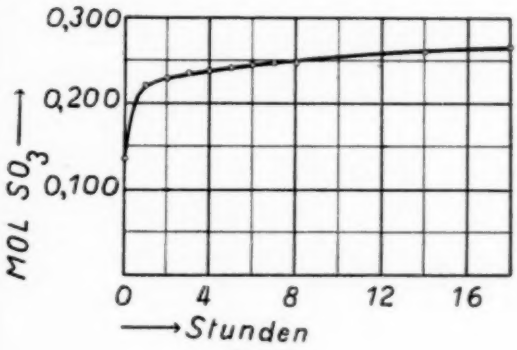


Fig. 7

Diese Annahme läßt auch das Verhalten der mechanisch gemischten Substanz erklärlich erscheinen. Die lediglich neben den $CaSO_4$-Teilchen liegenden Partikelchen von $CaSiO_3$ treten mit dem SO_3 in der gleichen Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen in Reaktion, wie der Verlauf der Kurve in Fig. 7 einwandfrei erkennen läßt.

Es soll nun der Versuch gemacht werden, die Reaktionsfähigkeit eines mechanischen Gemisches einerseits und eines Reaktionsproduktes andererseits durch längeres Erhitzen unter Vermeidung von SO_3-Abgabe in einer zugeschmolzenen Quarzampulle zu ändern. Die Ampullen aus klarem Bergkrystall besaßen die in Fig. 8 dargestellte Form. Die Temperatur beim Erhitzen betrug 900° C. Wie aus Fig. 8 *b* ersichtlich, wurde toter Raum weitestgehend vermieden. Nach dem Durchmischen der Substanz im Achatmörser erfolgte neue Einwirkung von SO_3.

Das Gemisch hatte die gleiche Zusammensetzung wie im vorhergehenden Versuch. Das Erhitzen in der Ampulle erfolgte einmal 1 Stunde lang, ein zweites Mal 40 Stunden. Die nachher bis zu 2 Stunden ausgedehnte SO_3-Einwirkung verlief, doppelt ausgeführt, in gleicher Weise wie in Fig. 7 dargestellt.

Dieses Ergebnis zeigt, daß eine merkliche Umwandlung eines mechanischen Gemisches durch Erhitzen bis zu 40 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr nicht stattfindet. Der bei der hohen Temperatur erheblich gesteigerte Druck verhindert offenbar ein Verdrängen des SO_3 durch SiO_2, so daß die $CaSO_4$-Teilchen fast vollkommen intakt bleiben, während andererseits die an den Berührungsstellen der $CaSiO_3$- und $CaSO_4$-Teilchen möglichen gegenseitigen Einwirkungen nicht in Erscheinung treten. Hieraus erklärt sich beim Überleiten die Einwirkung des SO_3 auf die ebenfalls unverändert gebliebenen $CaSiO_3$-Teilchen.

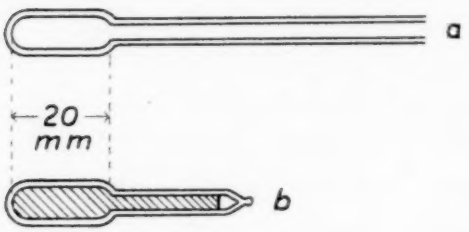


Fig. 8

Tabelle IV

Einwirkung von SO_3 auf 40 Stunden lang erhitzte Reaktionsprodukte

Dauer in Stunden	Material 7,69% SO_3 (Tab. II) in I		Material 5,70% SO_3	
	% SO_3 im Reaktionsprodukt	Mol. SO_3 / Mol. CaO aufgenommen	% SO_3 im Reaktionsprodukt	Mol. SO_3 / Mol. CaO aufgenommen
0	7,69	0,135	5,70	0,098
1	9,01	0,169	8,09	0,140
2	—	—	8,40	0,144
3	—	—	8,58	0,147
4	—	—	8,75	0,150

Es gelangten nunmehr noch Reaktionsprodukte, die durch Überleiten von SO_3 über Wollastonit hergestellt worden waren, in gleicher Weise zur Untersuchung. In einer vorhergehenden Prüfung wurde festgestellt, daß sich beim Erhitzen im Quarzrohr der SO_3-Gehalt des Produktes nicht ändert.

Zu dem Versuch wurde das Reaktionsprodukt des Versuches (Tab. II, 25 Stunden) benutzt, ferner ein neues, in fünfstündigem SO_3-Überleiten gewonnenes Produkt, das 5,70% SO_3 enthielt, entsprechend 0,098 Mol. gebundenes SO_3 auf 1 Mol. CaO. Nach 40stündigem Erhitzen der Substanzen im zugeschmolzenen Rohr und nachfolgendem Zerreiben des gesinterten Körpers im Achatmörser erfolgte erneute Einwirkung von SO_3.

Die Ergebnisse des Versuches zeigt Fig. 9.

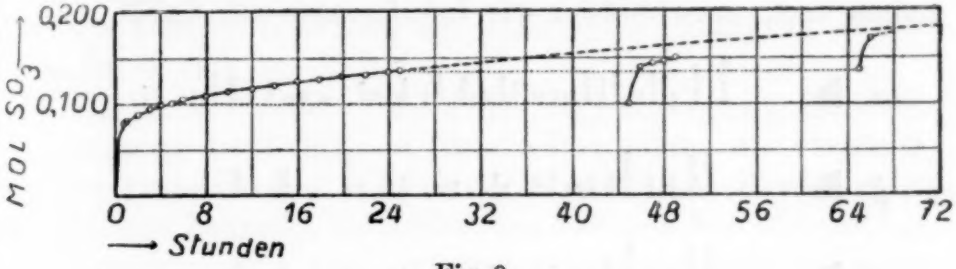


Fig. 9

Hierin entspricht die ausgezogene Linie der Kurve in Fig. 6, die fortgesetzte gestrichelte dem vermutlichen weiteren Reaktionsverlauf. Das 40stündige Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr ist durch die beiden punktierten Geraden dargestellt. Die erneute Einwirkung von SO_3 (Tab. IV) schließt sich hier, durch die beiden kurzen Kurvenäste angedeutet, an.

Die Reaktionsprodukte zeigen, hervorgerufen durch das Erhitzen, eine erneute Aufnahmefähigkeit für SO_3, die, wie aus Fig. 9 zu ersehen, den vermutlichen Reaktionsverlauf nahezu einzuholen vermag.

Vorstehende Untersuchungen zeigen, daß eine Verdrängung von SiO_2 durch SO_3 unter 1000°, am besten bei 900° C, im Wollastonit erreicht wird. Die letzten Versuche bestätigen, daß in dem Maße, wie das SO_3, sich mit dem $CaSiO_3$ umsetzend, nach der Mitte der Teilchen diffundiert, von der Oberfläche von neuem SO_3 aufgenommen werden kann. Die Wollastonitsplitterchen behalten, selbst bei längerer SO_3-Einwirkung, ihre äußere Gestalt, wie eine 400-fache mikroskopische Vergrößerung deutlich erkennen läßt.

Einen interessanten Einblick in den Mechanismus der $CaSO_4$-Bildung bei der Einwirkung von SO_3 auf $CaSiO_3$ erhält man durch Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer, deren

Interferenzen nach gemessenen Glanzwinkeln (φ) und geschätzten Intensitäten in Fig. 10 graphisch wiedergegeben sind.

Die Aufgaben stellen dar:

α) Den verwendeten Wollastonit

β) Zum Vergleich ein reines, geglühtes $CaSO_4$ und

γ) Das Reaktionsprodukt mit einem SO_3-Gehalt von 6,2%, entsprechend der Bildung von 10,7% der theoretisch möglichen $CaSO_4$-Menge.

Es ergibt sich nun, daß das Reaktionsprodukt, das analytisch immer noch etwa 90% des ursprünglichen $CaSiO_3$ enthalten muß, ausschließlich die Interferenzen von $CaSO_4$ zeigt.

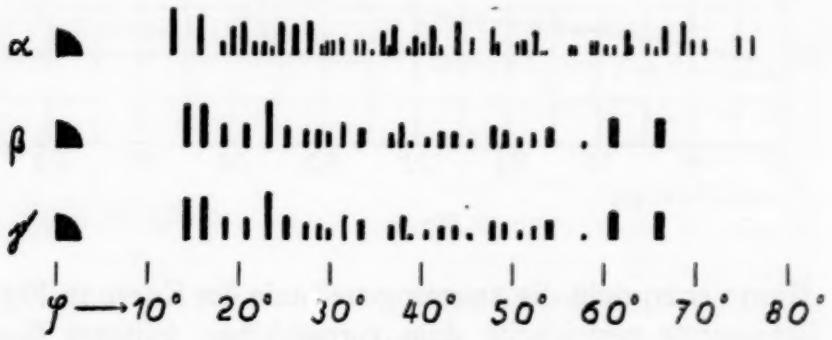


Fig. 10

Hierdurch ist zunächst bewiesen, daß sich krystallines $CaSO_4$ bildet, daß unter dem Einfluß dieser Reaktion das noch vorhandene $CaSiO_3$ seine Gitterstruktur als Wollastonit vollkommen verliert und, da neben $CaSO_4$-Linien keine anderen Interferenzen auftreten, amorph wird, obwohl bei mikroskopischer Betrachtung die äußeren Formen der Krystalle vollkommen erhalten bleiben. Das Reaktionsprodukt bildet also eine Pseudomorphose nach dem Ausgangsmaterial.

Die verringerte Reaktionsfähigkeit des ursprünglichen Wollastonits nach SO_3-Einwirkung, $CaSO_4$-Bildung und Übergang in ein amorphes Gebilde läßt sich überdies beim Behandeln mit HCl leicht nachweisen; deren Einwirkung ist auf ein Reaktionsprodukt mit noch 90% des ursprünglichen $CaSiO_3$ ganz erheblich vermindert und verzögert. Diese Befunde sind insofern bemerkenswert, als in der Regel amorphe Gebilde, weil energiereicher, reaktionsfähiger sind, als die entsprechenden stabileren krystallinen Phasen.

Von dem Knickpunkt des Kurvenverlaufs (Fig. 6) an dürfte die Umwandlung in amorphes $CaSiO_3$ beendet sein.

Die SO_3-Aufnahme ist jetzt infolge der geringeren Reaktionsfähigkeit des Produktes bedeutend träger. Von hier an spielen die schon erwähnten Diffusionsvorgänge für den Weiterverlauf und die Beendigung der Reaktion eine entscheidende Rolle.

Durch das langandauernde Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, wobei das SO_3 keine Gelegenheit zum Entweichen findet, teilt sich das zuerst an der Oberfläche der $CaSiO_3$-Teile angereicherte SO_3 der ganzen Substanz gleichmäßig mit, so daß von neuem dargebotenes SO_3 aufgenommen werden kann, bis an den äußeren Schichten der Teilchen die Sättigung wieder erreicht ist (Fig. 9).

Die in der ersten Stunde der SO_3-Einwirkung gebildete Hauptmenge des $CaSO_4$, ist für die Beurteilung der Vorgänge bei der Veraschung einer Kohle von Wichtigkeit. Hierbei steht ein größerer Zeitraum, um Reaktionen zwischen dem verbrennenden Kohlenschwefel und der zurückbleibenden Aschesubstanz zu ermöglichen, auch nicht zur Verfügung.

Die Menge des auf das $CaSiO_3$ einwirkenden SO_3 ist, infolge der erheblichen Dissoziation, eine verhältnismäßig geringe. Der ungefähr zu erwartende Betrag des Zerfalls von etwa 85% dürfte allerdings, bei Abwesenheit eines spezifischen Katalysators, nicht erreicht werden.

Teil II

Die Bindung des Schwefels im Glührückstand mit vorwiegend sauren Eigenschaften bei der Verbrennung von Pyrit mit Silicaten

Bei der Veraschung der Kohle wird in den meisten Fällen Pyrit als Hauptlieferant des Schwefels im Gase in Frage kommen. Die in der Einleitung bereits erläuterte Sulfatbildung soll in den folgenden Versuchen durch Verbrennen von Gemischen von Pyrit und Wollastonit untersucht werden.

Verbrennung von Gemischen aus Pyrit + Wollastonit

Eine im Döhlener Kohlenbecken bei Dresden vorkommende außerordentlich asche- und insbesondere pyritreiche Kohle, mit über 31% FeS_2 und einem Glührückstand von nahezu 34%, bindet, trotz starken SiO_2-Überschusses, Schwefel als Sulfat in

der Asche.[1]) Durch dieses Verhalten der Aschesubstanz veranlaßt, werden verschiedene Gemische von Pyrit und stark SiO_2-haltigem Wollastonit mit zum Teil erheblichen Pyritgehalten verbrannt. Um das in diesem sauren Medium geringe S-Bindungsvermögen unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen, soll die Verbrennung bei 650 und 900° C vorgenommen werden, außerdem wird bei einigen Versuchen Sauerstoff, anstatt Luft, zur Verbrennung benutzt. Auf den Zusatz von C wird im allgemeinen verzichtet, da ohnehin wesentliche Abweichungen hierdurch nicht zu beobachten waren.

Als Material für die Versuche dienten die in Tab. V aufgeführten Substanzen, dargestellt in Analysenmittelwerten.

Tabelle V

$CaSiO_3$		Pyrit von Elba			
SiO_2 %	CaO %	SO_3 wasserlöslich %	Rückstand unlöslich %	S %	Fe %
58,2	39,3	0,15	0,66	52,2	47,0

Die Zusammensetzung des Wollastonit betrug: 81,5 % $CaSiO_3$ + 16,0 %, die des Pyrit: 97,6 % FeS_2 + 1,6 % Eisenüberschuß.

Ausführung der Versuche

In den nun folgenden Versuchen wurde das $CaSiO_3$ mit dem Pyrit, beide feinst pulverisiert, in einem Achatmörser innigst gemischt und in einem elektrischen Röhrenwiderstandsofen bei 650 bzw. 900° C durch Überleiten von Luft mit einer Geschwindigkeit von wieder 6 Liter/Stunde verbrannt. Der Pyritgehalt betrug in je sechs Versuchen etwa 60, 50, 40, 30, 20 und 10 % der Mischung. Die Substanz befand sich in einem unglasierten Porzellanschiffchen.

Der Endpunkt der Verbrennung mußte genauest bestimmt werden, da ein Erhitzen des Reaktionsproduktes länger als unbedingt nötig, wegen der, wie festgestellt, sofort einsetzenden

[1]) Die genauen Angaben seien später, bei Untersuchung des Verhaltens dieser Aschesubstanz selbst, aufgeführt.

erheblichen SO_3-Abgabe, vermieden werden mußte. Als Endpunkt der Verbrennung wurde derjenige Zeitpunkt festgelegt, bei dem der gesamte, an Eisen gebundene Schwefel verbrannt war, also auch durch Dissoziation des FeS_2, nach: $FeS_2 \rightleftharpoons FeS + S$ gebildetes FeS verschwunden war. Dieser Augenblick ließ sich sehr scharf am SO_2-Gehalt der Abgase erkennen. Dieser sank bei beendeter Abröstung ganz rasch ab, wie sich durch Titration mit n/10- bzw. n/100-Jodlösung nachweisen ließ. Wurde über das Reaktionsprodukt weiterhin Luft geleitet, so konnten, solange noch Sulfat im Produkt vorhanden war, geringe Mengen SO_2 im Abgase nachgewiesen werden, die durch Dissoziation des durch die SiO_2 verdrängten SO_3 entstanden waren.

Der wie früher erzeugte Luftstrom wurde in folgender Reihenfolge mit H_2SO_4, KOH, Natronkalk und $CaCl_2$ behandelt, ehe er im elektrischen Ofen über das Schiffchen mit Substanz geleitet wurde.

Die Abgase konnten aus dem Porzellanrohr des Ofens durch einen Dreiweghahn in zwei verschiedenen Richtungen abgeleitet werden. Einmal in das Gefäß *A*, dessen Anordnung aus Fig. 11 genauer zu ersehen ist. In diesem mit Rührwerk versehenen Rohr befand sich Wasser, das mit etwas Stärkelösung versetzt war. Die Bürette *Bü* gestattete das Zutropfenlassen von Jodlösung, so daß jederzeit kontrolliert werden konnte, ob noch wesentliche Mengen SO_2 im Abgase vorhanden waren. Die Prüfung geschah in der Weise, daß ein Überschuß von Jod durch das durchstreichende Gas unter kräftiger Rührung entfärbt wurde. In den Zwischenzeiten wurde, um ein unnützes Ansteigen des Flüssigkeitsniveaus in *A* zu vermeiden, der Gasstrom durch Umschalten nach einem gleichen mit KOH beschickten Gefäße geleitet.

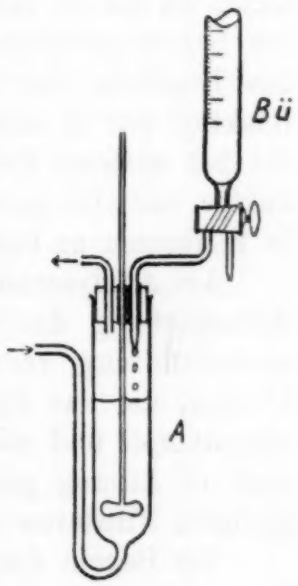


Fig. 11

Die Verbrennung war beendet, wenn die Entfernung von einem Tropfen zugefügter Jodlösung, entsprechend etwa 0,1 mg SO_2, mehr als 20 Sekunden dauerte, was sehr scharf zu erkennen war, da die Entfärbungsdauer der mit Jod versetzten

Stärkelösung beim Ende der Verbrennung innerhalb 4—5 Tropfen von 1 bis etwa 30 Sekunden anstieg, wobei noch die Dauer des Fortführens der nach vollendeter Verbrennung noch im Rohre befindlichen SO_2-Mengen verzögernd wirkte. Das Schiffchen mit dem Reaktionsprodukt, das durch diese genaue Feststellung nicht viel mehr als 1 Minute der Erhitzung im Luftstrom ausgesetzt war, wurde dann sofort aus dem Ofen gezogen. Bei Einhaltung dieser Maßnahmen waren, wie in mehreren Versuchen mit verschiedenen Gemischen festgestellt wurde, keine quantitativ erfaßbaren Mengen von Sulfid- und Sulfitschwefel oder Ferroeisen vorhanden. Es fand sich vielmehr nur noch Sulfatschwefel als $CaSO_4$.

Zu den Versuchen wurde 0,5 g Gemisch verwendet. Mit der Einwaage über diesen Betrag hinauszugehen empfiehlt sich nicht, da die zu lange Dauer der Verbrennung eine Zersetzung des bereits gebildeten Reaktionsproduktes herbeiführt und so das Ergebnis der Aufnahmefähigkeit von SO_3 trübt. Die Reaktion war in allen Fällen in 5—10 Minuten beendet. Durch die bei weiterer Erhitzung nachfolgende Zersetzung des Produktes war eine ganz geringe SO_2-Entwicklung von etwa 0,1 mg in 2 Minuten zu beobachten.

Als Analysenmethode wurde die früher bereits erwähnte Aufschließung des Sulfats mit dreimal je 25 ccm Ammoncarbonatlösung verwendet. Die vom Rückstand abfiltrierte Lösung, die das Sulfat als $(NH_4)_2SO_4$ gelöst enthielt, wurde eingedampft und mit HCl mehrfach abgeraucht, um die eventuell in Lösung gegangene SiO_2 auszuscheiden. Nach abermaligem Filtrieren erfolgte die Fällung als $BaSO_4$.

Vor Beginn der Versuche wurde in besonderen Prüfungen festgestellt, daß einerseits die Verbrennung von Pyrit allein im Rückstand keinerlei S hinterließ, andererseits im Verbrennungsrückstand der Gemische kein Ferroeisen nachgewiesen werden konnte. Die Bildung des Fe_2O_3 ist unter den einzuhaltenden Versuchsbedingungen einer, wie später gezeigt werden wird, sachgemäß im Tiegel ausgeführten Veraschung durchaus entsprechend.

Die Versuche wurden ergänzt durch eine Verbrennung bei 1000° C mit 60% FeS_2, für die Verbrennung mit Sauerstoff kamen zwei Gemische mit 10 und 60% FeS_2-Zusatz zur Verwendung.

Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen. Da eine Regulierung des Sauerstoffes mit dem Rossignolschen Reduzierventil unter direkter Anschaltung an den Strömungsmesser nicht tunlich ist und bei der Zwischenschaltung eines Sicherheitsventils erhebliche Druckschwankungen kaum auszugleichen sind, wird eine in Fig. 12 näher erläuterte Vorrichtung verwendet, die gestattet, Gase, die eine beliebig festzulegende Strömungsgeschwindigkeit haben sollen, aus Bomben direkt zu entnehmen. Diese Vorrichtung erlaubt außerdem, gegenüber dem Gebrauch eines Gasometers mit Mariotteschen Flasche, einen gedrängteren Aufbau der Apparatur und ist, an einem Stativ befestigt, jederzeit zur Verfügung.

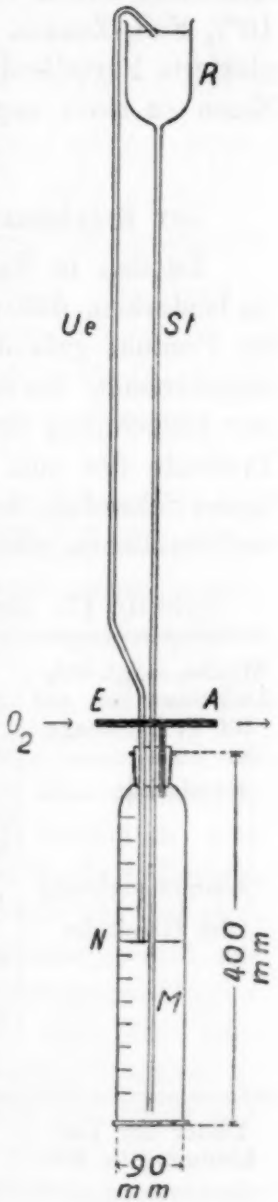


Fig. 12

Der bei *E*, Fig. 12, an die Bombe direkt angeschlossene Druckregler besteht aus einem graduierten Meßzylinder *M*, der mit einem mit drei Durchführungen versehenen Stopfen verschlossen ist. Der Sauerstoffstrom tritt bei *E* in das als *T*-Stück ausgebildete Kapillarrohr ein und verläßt die Apparatur bei *A*, wo der vor dem Strömungsmesser befindliche Schraubenquetschhahn den Gasstrom reguliert und drosselt. Durch diese Drosselung wird die in *M* befindliche Sperrflüssigkeit, in vorliegendem Falle H_2O, durch das Steigrohr *St* in das Reservoir *R* gedrückt. Ist das untere Ende des bis zu einem beliebigen Niveaupunkte *N* eingeführten Rohres *Ue* erreicht, so entweicht durch dieses als Gasüberlauf dienende Rohr der überschüssige Sauerstoff; das hierbei mitgerissene Wasser fließt in das Gefäß *R*.

Während des Versuchs ist also lediglich durch Regulieren des Reduzierventils an der Bombe das Niveau der Sperrflüssigkeit im Meßgefäß *M* in Höhe von *N* zu halten. Die genaue

Regulierung geschieht selbstverständlich vor dem Strömungsmesser mit dem Schraubenquetschhahn.

Tab. VI enthält die Ergebnisse der Untersuchungen mit Einschluß zweier Vergleichsveraschungen im Tiegel mit 50 bzw. 10% FeS_2-Zusatz. Für diese Tiegelveraschungen werden unglasierte Porzellantiegel verwendet, da Pt durch größere Mengen Eisen zu stark angegriffen wird.

Besprechung der Ergebnisse der Pyrit-Wollastonit-Verbrennungen

Zu den in Tab. VI vereinigten Resultaten ist erläuternd zu bemerken, daß die unter % SO_3 b) aufgeführten Werte die im Produkt gefundenen SO_3-Gehalte, auf 100 Teile Einwaage umgerechnet, darstellen. Diese Werte dienten als Grundlage zur Berechnung der vom CaO gebundenen Mol. SO_3 und der Prozente des vom ursprünglichen gebundenen bzw. verflüchtigten Schwefels, der dem bei Kohleuntersuchungen ermittelten verbrennlichen oder schädlichen Schwefel entspricht.

Tabelle VI. Ergebnisse der Pyrit-Wollastonit-Verbrennungen

Maxim. mögl. SO_3-Aufnahme bez. auf 100 T. Einwaage	22,4 %	28,1 %	33,7 %	39,4 %	45,0 %	50,5 %
Gemische: . . .	A_1)	A_2)	A_3)	A_4)	A_5)	A_6)
Zusammensetzung der Gemische	$CaSiO_3$: 32,6 % CaO: 15,7 % FeS_2: 58,5 % S: 31,3 %	$CaSiO_3$: 40,8 % CaO: 19,7 % FeS_2: 48,8 % S: 26,1 %	$CaSiO_3$: 48,9 % CaO: 23,6 % FeS_2: 39,0 % S: 20,8 %	$CaSiO_3$: 57,1 % CaO: 27,6 % FeS_2: 29,3 % S: 15,7 %	$CaSiO_3$: 65,2 % CaO: 31,5 % FeS_2: 19,5 % S: 10,4 %	$CaSiO_3$: 73,3 % CaO: 35,4 % FeS_2: 9,8 % S: 5,2 %
650° C mit Luft						
Dauer der Verbrennung in Min.	10	10	7—8	6—7	5	3—4
% SO_3 in 100 T. Prod. a)	0,62	0,65	0,72	0,62	0,51	0,48
100 T. Einw. b)	0,50	0,55	0,63	0,56	0,48	0,47
Von CaO aufgenommene Mol. SO_3	0,022	6,020	0,019	0,014	0,011	0,009
Gebundene % S	0,64	0,84	1,20	1,68	1,83	3,65
Verflücht. % S	99,4	99,2	99,8	98,3	98,3	96,3

Tabelle VI (Fortsetzung). 900° C mit Luft

Dauer der Verbrennung in Min.	5—6	7—8	5—8	5	3—5	3
% SO_3 in						
100 T. Prod. a)	1,07	1,16	1,28	1,20	1,16	0,99
100 T. Einw. b)	0,86	0,97	1,12	1,09	1,09	0,96
Von CaO aufgenommene Mol. SO_3	0,038	0,035	0,033	0,028	0,024	0,019
Gebundene % S	1,09	1,49	2,08	2,80	4,23	7,50
Verflücht. % S	98,9	98,5	97,9	97,2	95,8	92,5

	650° C m. O_2		900° C m. O_2		1000° m. Luft	Im Tiegel	
Dauer der Verbrennung in Min.	6	3	4—5	3—4	8	15—16	13—15
Gemische: . . .	A_1)	A_6)	A_1)	A_6)	A_1)	A_2)	A_6)
% SO_3 in							
100 T. Prod. a)	1,10	0,76	1,51	1,13	0,77	1,15	1,10
100 T. Einw. b)	0,89	0,74	1,21	1,10	0,62	0,97	1,08
Von CaO aufgenommene Mol. SO_3	0,040	0,015	0,054	0,022	0,028	0,035	0,021
Gebundene % S	1,15	5,57	1,57	8,46	0,80	1,49	8,27
Verflücht. % S	98,8	94,4	98,4	91,5	99,2	98,5	91,7

Bei den Verbrennungen bildet das nach:

$$2\,FeS_2 + 11\,O \longrightarrow Fe_2O_3 + 4\,SO_2 \qquad (8)$$

auftretende SO_2 nach (1), begünstigt durch das anwesende Fe_2O_3, genügende Mengen SO_3, die nach (2b) reagieren. Das Maximum der SO_3-Aufnahme liegt bei etwa 40 % FeS_2-Zusatz. Trotz der bei der niederen Temperatur stärker begünstigten SO_3-Bildung liegen die bei 650° C im Reaktionsprodukt gefundenen SO_3-Werte infolge zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit des Vorgangs (2) bedeutend niedriger. Bei der Verbrennung mit Sauerstoff liegen die bei der niederen Temperatur gefundenen Werte im Verhältnis höher, erklärlich durch die wesentliche Temperaturerhöhung, die hierbei eintritt, eine entsprechende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkend. Die bei beiden Temperaturen der Sauerstoffverbrennung erzielten höheren SO_3-Gehalte sind besonders durch die Abwesenheit des an den vorliegenden Reaktionen unbeteiligten Stickstoffs zu erklären, der sonst das SO_3 verdünnt, wesentlich rascher fortführt und das Gleichgewicht (1) nach rechts ver-

schiebt. Eine gewisse Rolle spielt auch hier die verkürzte Verbrennungszeit, die der Verdrängung von SO_3 durch SiO_2 entgegenarbeitet. Die Ergebnisse zeigen, trotz wesentlich verschiedener Mischungsverhältnisse, untereinander keine sehr starken Abweichungen. Die zum Vergleich im Tiegel ermittelten Werte ergeben in einem Falle (50% FeS_2) völlige Übereinstimmung, im andern Falle (10%) eine geringfügige Abweichung von den im elektrischen Ofen erhaltenen Resultaten. Die sorgfältigste Durchmischung und Durchlüftung des Tiegels während der Verbrennung durch öfteres Drehen ist hier allerdings unbedingte Voraussetzung. Der aus dem Versuch bei 1000° C ermittelte Wert liegt, wie nach den in Teil I gewonnenen Erfahrungen zu erwarten war, verhältnismäßig niedrig.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich auch, daß der Bruchteil des von dem CaO maximal aufzunehmenden SO_3, unter dem Einfluß des den sauren Charakter des Gemisches verursachenden SiO_2, ein recht kleiner ist, der mit sinkendem $CaSiO_3$-Gehalt ansteigt, da dem CaO des Silicates in diesem Falle ein wachsender Überschuß von S dargeboten wird.

Betrachtet man endlich die Ergebnisse vom Standpunkte des gebundenen bzw. verflüchtigten Schwefels, so zeigt die Bindung des S im Reaktionsprodukt eine starke Abhängigkeit von den zur Verfügung stehenden $CaSiO_3$-Teilen.

Im großen und ganzen sind die Differenzen, die bei der Aschebestimmung der Kohle unter Berücksichtigung der in der Asche gebundenen S-Menge auftreten, nicht zu vernachlässigen, selbst, wenn die Aschenbestandteile durchaus saurer Natur sind, z. B. Silicate mit SiO_2-Überschuß. Wenn also, wie bei dem Versuch von 900° C und im Tiegel mit 10% FeS_2-Zusatz gezeigt wird, etwa 8% der im FeS_2 enthaltenen S-Menge, bei der Bildung von SO_3 sind es gewichtsmäßig 20% der angewandten S-Menge, im Verbrennungsprodukt verbleibt, so ergeben sich eben Gewichtsüberschüsse des Reaktionsproduktes von rund 1%.

Dieser Mehrbetrag kann bei den entsprechenden Mischungsverhältnissen bis zu etwa 1,5% ansteigen. Bei den zur Ausführung gelangten Versuchen wurde dieses Maximum bei einem Mischungsverhältnis von etwa 40% FeS_2, etwa 50% $CaSiO_3$ und etwa 10% SiO_2 erreicht.

Der Einfluß des C bei Bindung des SO_3 im Glührückstand

Da die Frage wichtig erscheint, ob bei Anwesenheit von Kohlenstoff der Verlauf der Reaktion wesentlich beeinträchtigt wird, folgt jetzt ein Versuch, bei dem ein Gemisch von Zuckerkohle, Pyrit und Wollastonit, innigst vermischt, verbrannt wurde. Bei der Untersuchung des Verbrennungsproduktes wurde besonderer Wert auf die Prüfung gelegt, ob andere Schwefelverbindungen als Sulfat vorhanden waren. Als Kohlenstoffzusatz fand eine Zuckerkohle Verwendung, die 1,25% Asche hinterließ und, auf 100 Teile Kohle bezogen, 0,03% SO_3 im Aschenrückstand aufwies. Das zur Verbrennung gelangte Gemisch enthielt: 24,4% $CaSiO_3$ (11,8% CaO), 39,0% FeS_2 (20,8% S) und 29,6%. Die bei 900° C im Luftstrome ausgeführte Verbrennung ergab im Mittel aus vier Parallelversuchen: 0,93% SO_3 im Reaktionsprodukt, bezogen auf Einwaage = 0,55%. Der gebundene Schwefel betrug im Mittel 1,06% des im Gemisch vorhandenen. Der Bruchteil des SO_3, der von 1 Mol. CaO gebunden wurde, ergab in Mol. = 0,031. Da das Reaktionsprodukt einem Gemisch von 57,2% Wollastonit entsprach, wenn kein C zugemischt worden wäre, so verringert sich die SO_3-Bindung nur um ein Geringes beim Vergleich mit den in Tab. VI unter A_1), 900° mit Luft, angegebenen. Diese erklärt sich aus der Anwesenheit des langsam verbrennenden C, wodurch das Reaktionsprodukt längerer Erhitzung ausgesetzt ist. Die Verbrennung war ohne C-Zusatz in 5—6 Minuten beendet, während das Zufügen von C die Verbrennungszeit bis auf 18 bis 20 Minuten heraufsetzte. Die Analyse des Reaktionsproduktes ergab außer Sulfat nur ganz geringe Spuren von Sulfid und Sulfit, wodurch bei Anwesenheit von C das Auftreten von Zwischenprodukten bei der Verbrennung von Pyrit anzunehmen ist.

Das Verhalten von Kaolin als Silicat des Glührückstandes

Bei der Betrachtung des Einflusses von Silicaten auf die Bindungsfähigkeit des Schwefels bei der Veraschung von Kohlen sind natürlich auch Basen anderer Silicate als $CaSiO_3$ von

schwefelbindender Eigenschaft. Als sehr häufig in Kohlen vorkommender mineralischer Bestandteil sei hier etwa Ton erwähnt, der in der Hauptsache ein Aluminiumsilicat darstellt, das zum Unterschiede des Ca-Silicats allerdings bei erhöhter Temperatur unter Abgabe von Konstitutionswasser in freies SiO_2 und Al_2O_3 zerfällt. Dieses Al_2O_3 nimmt nun, wenn auch nur in sehr geringem Maße, SO_3 auf.

Tabelle VII

Zusammensetzung des Zettlitzer Kaolins

Bestandteile	Kaolin mit H_2O	Kaolin geglüht
SiO_2	46,8 %	53,5 %
Al_2O_3	39,6	45,2
CaO	0,15	0,17
$K_2O + Na_2O$ . . .	0,15	0,17
Fe_2O_3	0,76	0,87
H_2O	12,61	—

Zur Verwendung kam Zettlitzer Kaolin mit und ohne Konstitutionswasser. Zusammensetzung Tab. VII. Die Gemische enthielten 60 und 40% Pyrit neben geglühtem Kaolin. Um eine der wasserfreien entsprechende Mischung zu verwenden, wurde bei Verwendung wasserhaltigen Kaolins 54 und 31% FeS_2 der Mischung zugefügt.

Tabelle VIII

Verbrennungen von Kaolin–Pyritgemischen mit Luft bei 900° C

Zusatz zum Pyrit	Kaolin geglüht		Kaolin mit H_2O		$CaSiO_3$*)	
	40%	60%	46%	69%	40%	60%
% S in der Einwaage .	31,3	28,8	28,2	16,2	31,3	20,8
% SO_3 im Produkt . .	0,56	0,41	0,54	0,48	1,07	1,28
Gebundene % S . . .	0,57	0,57	0,57	0,93	1,09	2,08
Verflüchtigte % S . . .	99,4	99,3	99,4	99,1	98,9	97,9
Dauer der Verbrennung in Minuten	6—7	4—5	7	3—4	5—8	5—6

*) Zum Vergleich beigefügt.

In Tab. VIII sind die Ergebnisse als Mittelwerte aus je zwei Verbrennungen zusammengefaßt. Die SO_3-Bindungsfähigkeit von Kaolin ist, verglichen mit der des $CaSiO_3$, bedeutend

geringer, eine Gewichtsvermehrung der Aschensubstanz unter den vorliegenden Bedingungen hervorrufend. Der Betrag, der auf Rechnung des Al_2O_3 zu setzen ist, erweist sich als noch geringer, wenn der Einfluß des im Kaolin vorhandenen CaO und der Alkalien berücksichtigt wird.

Teil III

Die Bindung des Schwefels im Glührückstand bei der Verbrennung von Pyrit im Gemisch mit Ca-Verbindungen vorwiegend basischen Charakters bei 900° C

Neben den Kohlen mit Aschebestandteilen vorwiegend sauren Charakters gibt es bekanntlich auch solche mit ausgesprochen basischen Bestandteilen. Hierunter sind insbesondere Braunkohlen zu zählen, die sehr oft mit beträchtlichen Anteilen $CaCO_3$ vermengt vorkommen. Dieses $CaCO_3$ gibt bei der Veraschung CO_2 ab und bindet dann große Mengen Schwefels, die hauptsächlich von der Verbrennung des Pyrits bzw. Markasits, der sehr häufiger Begleiter der Braunkohle ist, herrühren.

Bei Untersuchungen im hiesigen Institut[1]) lagen zum Teil Kohlen vor, worin CaO an organische Stoffe, und zwar im vorliegenden Falle an Huminsäuren, statt an CO_2 gebunden war. Die Untersuchungen wurden daher durch zwei Beispiele mit organischen Ca-Salzen dahingehend erweitert, daß noch je ein Pyrit–Ca–Formiatgemisch und ein Pyrit–Ca–Benzoatgemisch verbrannt wurde, um die Bindungsmöglichkeit des Schwefels auch unter diesen Umständen kennenzulernen.

Zur Untersuchung gelangten folgende Gemische:

1. 10% FeS_2 + 90% $CaCO_3$
2. 40% „ + 60% „
3. 60% „ + 40% „
4. 97% „ + 3% „
5. 40% FeS_2 + 30% C + 30% $CaCO_3$
6. 40% „ + 30% C + 15% „ + 15% $CaSiO_3$
7. 60% „ + 40% $Ca(HCOO)_2$
8. 40% „ + 60% $Ca(C_6H_5COO)_2$

1. Das verwendete Material

Als Substanzen dienten der bereits verwendete Pyrit von 97,6% FeS_2, Wollastonit von 81,5% $CaSiO_3$-Gehalt, die oben genannte Zuckerkohle von 98,8% C-Gehalt und reinstes $CaCO_3$

[1]) Diplomarbeit Heegård, Dresden 1931.

(Merck). Als kohlenstoffärmeres kam $Ca(HCOO)_2$, als kohlenstoffreicheres $Ca(C_6H_5COO)_2$ zur Anwendung. Das letztere enthält Krystallwasser, $(2H_2O)$, das sich aber durch Erhitzen auf 105° C leicht beseitigen läßt.

Der Formel nach müssen

im $Ca(C_6H_5COO)_2$: 19,87% CaO und im $Ca(HCOO)_2$: 43,10% CaO

enthalten sein. Die Analyse der beiden vorliegenden Salze ergab folgende Werte (Mittel aus je zwei Parallelbestimmungen):

Ca-Benzoat: 20,23% CaO; Ca-Formiat: 43,61% CaO.

2. Die Ausführung der Verbrennungen

Die Verbrennung wurde wieder im elektrischen Ofen unter Überleiten von Luft bei 900° C vorgenommen und das Ende der Verbrennung wie früher ermittelt. Die Verbrennungdauer war hier wesentlich länger, als bei der Verbrennung von Gemischen mit Pyrit + $CaSiO_3$. Die Reaktion wurde als beendet angesehen, wenn die Abgase einen Tropfen n/10-Jodlösung in dem in Fig. 8 dargestellten Gefäß in 20 Sek. entfärbten. Bei vorzeitiger Unterbrechung konnte qualitativ Ferroeisen festgestellt werden, was sich auch äußerlich in einer, besonders an der Unterseite des leicht gefritteten Reaktionsproduktes stellenweise auftretenden dunkleren Verfärbung bemerkbar machte. Der bei normalem Reaktionsverlauf noch vorhandene Sulfid- und Sulfit-S lag nur an Ca gebunden vor. Das CaS und $CaSO_3$ verbrannte, bzw. zersetzte sich selbstverständlich weiter, jedoch in bedeutend langsamerem Maße, so daß es geboten erschien, um die Zwischenprodukte noch zu erfassen, den Versuch hier abzubrechen.

3. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte

Da in erster Linie die Gewichtsveränderungen der Verbrennungsprodukte durch aufgenommene S-Verbindungen von Interesse sind, werden die Analysenergebnisse so berechnet, daß Sulfid als Sulfid-S oder S, Sulfit als SO_2 und Sulfat als SO_3 angegeben werden kann.

Die Bestimmung des Sulfids neben Sulfit wurde auf folgende Weise vorgenommen:

a) Bestimmung von Sulfid-S + SO_2. Ein Teil des erhaltenen Verbrennungsproduktes wurde mit einer abgemessenen Menge mit HCl angesäuerter n/100-Jodlösung versetzt und mit n/100-$Na_2S_2O_3$-Lösung zurücktitriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter Jod entsprachen dem Verbrauch der Summe der Bestandteile.

b) Bestimmung von Sulfid-S allein. Der zweite Teil des Reaktionsproduktes wurde in einen Rundkolben von etwa 100 ccm Fassungsvermögen eingewogen und der Sulfid-S nach dem Versetzen mit verdünnter HCl durch Erhitzen am Rückflußkühler und Durchleiten von CO_2 als H_2S in mit Cd-Acetatlösung (2,5 % Cd-Acetat in 20 prozent. Essigsäure) gefüllte 10 Kugelrohre als Vorlagen übergetrieben. Der Inhalt der Vorlagen wurde nachher im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 60 bis 70° C 20 Minuten sieden gelassen, um in Lösung befindliches und an dem CdS okkludiertes SO_2 auszutreiben. Nach dem Abkühlen wurde n/100-Jodlösung im Überschuß zugegeben, angesäuert und nach einigem Umschütteln mit $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert. Ergebnis: Sulfid-S.

c) Bestimmung des SO_2. Aus der Differenz der auf gleiche Einwaagen umgerechneten Verbräuche der Bestimmung von a) und b) errechnet sich: SO_2.

d) Bestimmung des SO_3. Nach Dekantieren der im Kölbchen befindlichen Lösung und mehrfachem Digerieren des Rückstandes mit heißer HCl wird aus den vereinigten Lösungen Eisen und SiO_2 in bekannter Weise abgeschieden und das SO_3 als $BaSO_4$ gefällt: SO_3.

Besprechung und Auswertung der Ergebnisse

Bei der Betrachtung der in der Tab. IX dargestellten Versuchsergebnisse ist zunächst hervorzuheben, daß die Hauptmenge des Schwefels als SO_3 in den Verbrennungsprodukten vorhanden ist, und zwar sind diese SO_3-Werte genügend reproduzierbar. Es liegen hier Zwischenprodukte der S-Verbrennung vor, im Gegensatz zum Sulfat, das, wie später noch näher bewiesen werden soll, als Endprodukt der Schwefelverbrennung bei der Veraschung anzusehen ist und sich in allen Aschen, insbesondere basischer Natur, in mehr oder weniger großer Menge vorfindet. Das in den Produkten ent-

Tabelle IX

Verbrennung von Gemischen aus Pyrit + Ca-Verbindungen, die basisch reagierende Reaktionsprodukte ergeben, bei 900° C im Luftstrome

Nr.	Zusammensetzung des Gemisches in %		Verbrennungszeit in Min.	Prozentgehalte der Reaktionsprodukte			In der Asche geb. S, in % des im Gemisch vorhandenen S				Flücht. S %	An S-Verb. geb. % Ca
				SO_3 %	SO_2 %	Sulfid-S %	Als Sulfat-S %	Als Sulfit-S %	Als Sulfid-S %	Geb. S (Summe) %		
1	9,8 FeS_2 + 90,0 $CaCO_3$	I	2	13,11	1,22	0,72	77,8	9,0	10,8	97,6	2,4	17,3
	(CaO = 50,4; S = 5,24)	II	2	12,47	1,06	0,63	75,8	8,3	9,6	93,7	6,3	16,9
2	39,0 FeS_2 + 60,0 $CaCO_3$	I	4	30,9	3,27	2,84	52,9	7,0	12,2	72,1	27,9	78,0
	(CaO = 33,6; S = 20,8)	II	5	30,9	1,87	1,61	52,6	4,0	6,9	63,5	36,5	68,7
3	58,5 FeS_2 + 40,0 $CaCO_3$	I	14	20,3	1,50	1,59	22,4	2,0	4,2	28,6	70,8	69,6
	(CaO = 22,4; S = 31,3)	II	14	21,7	2,03	2,62	22,8	2,7	7,0	32,5	67,3	79,0
4	94,7 FeS_2 + 3,0 $CaCO_3$	I	15	2,97	0,07	0,13	1,8	0,04	0,2	2,0	98,0	97,8
	(CaO = 1,7; S = 50,6)	II	15	2,95	0,05	0,05	1,8	0,04	0,07	1,9	98,1	90,3
5	39,0 FeS_2 + 30,0 $CaCO_3$ + 29,6 C	I	25	22,4	1,47	1,69	24,8	2,1	4,7	31,6	68,4	68,2
	(CaO = 16,8; S = 20,8)	II	30	24,8	0,36	0,78	23,5	0,5	2,3	26,3	73,7	67,6
6	39,0 FeS_2 + 15,0 $CaCO_3$ + 12,2 $CaSiO_3$ + 29,6 C	I	24	10,73	0,51	0,32	12,0	0,7	0,9	13,6	86,4	58,9 a) 34,9 b) [1]
	(CaO = 8,4 + 5,9; S = 20,8)	II	20	11,23	0,26	0,36	12,5	0,4	1,0	12,9	87,1	60,2 35,4
7	58,6 FeS_2 + 40,0 Ca-Form.	I	10	19,7	0,95	1,82	17,9	1,1	4,2	23,2	76,8	72,3
	(CaO = 17,5; S = 31,3)	II	8	18,5	0,99	2,08	16,8	1,1	4,7	22,5	77,5	70,7
8	39,0 FeS_2 + 60,0 Ca-Benz.	I	7	10,93	1,87	0,90	8,7	1,9	1,8	13,4	86,6	37,3
	(CaO = 12,1; S = 20,8)	II	8	10,13	1,59	1,20	8,2	1,6	2,4	12,2	87,8	36,7

haltene Sulfid und Sulfit ist, wie aus der Übersicht hervorgeht, trotz möglichst gleicher Versuchsbedingungen in einigen Fällen (Nr. 2, 3, 5) in etwas wechselnden Mengen vorhanden.

Es zeigt sich nun, daß bei Verbrennung der Pyrit–Carbonatgemische wieder ein Maximum der SO_3-Aufnahme bei einem Gehalt von etwa 40% FeS_2 liegt, was der S-Aufnahme bei der Verbrennung der Pyrit–Wollastonitgemische vollkommen analog ist. Die Zumischung von C in Nr. 5 verlängert die Verbrennungszeit zwar auf rund das Doppelte, ergibt aber eine ähnliche Schwefelaufnahme, wie in Nr. 3, deren Verbrennungsprodukt auch im übrigen ungefähr das gleiche Mischungsverhältnis hat. Auch hier liegt ein Analogon zu dem früheren Versuch vor, bei dem das Zumischen von C zu dem Pyrit–Wollastonitgemisch ebenfalls ohne wesentlichen Einfluß blieb.

Wenn $CaCO_3$ in Tab. IX (Nr. 5) zur Hälfte durch $CaSiO_3$ ersetzt wird, erfolgt eine gegen den vorstehenden Versuch um etwa die Hälfte verminderte S-Bindung, ein Ergebnis, das ein wenig hinter dem, nach Maßgabe des CaO aus $CaCO_3$ erwarteten zurückbleibt, eine Folge des im Wollastonit überschüssig vorhandenen SiO_2.

Bei den in Nr. 7 und 8 verbrannten Gemischen liegen nun statt $CaCO_3$ zwei organische Ca-Verbindungen vor. Das eine, in Nr. 7 verwendete Ca-Formiat, ist kohlenstoffarm und steht dem $CaCO_3$ nahe; das in Nr. 8 zugesetzte Ca-Benzoat wurde seines Kohlenstoffreichtums wegen gewählt, um die Versuchsbedingungen denjenigen Kohlen anzupassen, bei denen als Ca-Verbindung huminsaurer Kalk anwesend ist. Während im ersten Falle (Nr. 7), wobei die Verbrennung der Kohlenstoffabscheidung vor sich geht, die erhaltenen Werte sich denen der anderen Versuche angleichen, bleibt der Schwefelgehalt im Reaktionsprodukt von Nr. 8, unter Berücksichtigung des vorhandenen CaO, hinter dem erwarteten zurück. Bei der Verbrennung findet hier eine Entwicklung beträchtlicher Mengen von Schwelprodukten statt, die eine starke Verdünnung der S-haltigen Abgase hervorrufen. Außerdem schmilzt die Substanz unter Kohlenstoffabscheidung, den Zutritt der Verbrennungsluft stark behindernd. Eine Bildung von größeren Mengen CaS durch Reduktion aus $CaSO_4$ ist

also selbstverständlich. Dieses CaS wird nun teilweise wieder abgeröstet, außerdem tritt, besonders unter Behinderung des Luftzutritts, folgende Reaktion ein (5):

$$CaS + 3\,CaSO_4 \rightleftharpoons 4\,CaO + 4\,SO_2.$$

Die Tab. IX gestattet unter Zugrundelegung der Prozente SO_3, SO_2 und S auch die Berechnung der durch Schwefelbindung in der Kohlenasche bewirkten Gewichtsveränderungen.

Dabei sind von den Sulfid-S-Werten nur die halben Beträge als Gewichtszuwachs einzusetzen, denn bei Bildung von CaS aus CaO macht die Differenz S—O das halbe Sulfid-S-Gewicht aus. Während Gewichtsdifferenzen bei carbonathaltigen Reaktionsgemischen und Kohlen infolge der CO_2-Austreibung, wenn auch nur zum Teil, kompensiert werden, so treten diese Unterschiede bei Ca-Salzen organischer Säuren, wie z. B. bei Kohlen mit ausschließlich an Huminsäuren gebundenem Kalk, voll in Erscheinung und rufen bei der Bestimmung der wahren Asche erhebliche Unstimmigkeiten hervor.

Es zeigt sich nun, daß, auf den Gesamtschwefel bezogen, der als Sulfat-S gebundene Schwefel bei weitem an erster Stelle steht, an zweiter Stelle der Sulfid-S und an dritter der Sulfit-S rangiert. Die Ergebnisse zeigen in dieser Reihenfolge keine wesentlichen Unterschiede. Die Menge des insgesamt gebundenen Schwefels zeigt eine starke Abhängigkeit von den vorhandenen Kalkmengen, dergestalt, daß mit Wachsen der CaO-Menge im ursprünglichen Gemisch der Schwefel in steigendem Maße gebunden wird, so daß der unter Nr. 1 angegebene CaO-Gehalt nahezu den gesamten Schwefel zu binden vermag. Andererseits führen steigende S-Mengen im Ausgangsmaterial zu einer fast vollständigen Neutralisation des CaO, wie Nr. 4 zeigt.

In Nr. 6, wo die Werte einesteils lediglich auf das aus dem $CaCO_3$ stammende CaO, andernteils auf das Gesamt-CaO berechnet sind, ist das erstere nicht in dem Maße an S gebunden, wie es den Ergebnissen der anderen Versuche entsprechen würde. Der SiO_2-Überschuß des hier zugefügten Wollastonits dürfte bei dieser verminderten S-Aufnahme ausschlaggebend sein. Auffallend ist bei diesem Versuch noch die verminderte Bildung von Sulfit und Sulfid, die den Beob-

achtungen entsprachen, welche bei der Verbrennung von Pyrit–Wollastonitgemischen gemacht wurden, wo bei völliger Abwesenheit basischer Bestandteile nur Spuren von Sulfit und Sulfid im Produkt nachgewiesen werden konnten. Während sich Nr. 7 auch hier wieder den Pyrit–$CaCO_3$-Verbrennungen anpaßt, bleibt bei Nr. 8 die Bindung des S und damit auch insbesondere die Bindung des zur Verfügung stehenden Ca weit hinter den zu erwartenden Beträgen zurück.

Teil IV

Das Verhalten der in den Verbrennungsprodukten enthaltenen Schwefelverbindungen bei weiter fortgeführtem Erhitzen

Während bisher nur die Bindung von Schwefel in verschiedenen Verbrennungsprodukten Gegenstand der Untersuchungen gewesen war, sollen nunmehr die erhaltenen Verbrennungsprodukte oder entsprechende Mischungen einer weiter fortgeführten Erhitzung unterworfen werden, um das Verhalten des aufgenommenen Schwefels kennen zu lernen. Hierbei ist wieder zwischen den Verbrennungsprodukten mit vorwiegend basischen und denjenigen mit sauren Bestandteilen zu unterscheiden.

In den basischen Produkten sind außer Sulfat auch Sulfit und Sulfid vorhanden. Hier dürfte es von Interesse sein zu wissen, welche von den Schwefelverbindungen unter den jeweiligen Bedingungen die beständigste ist und bei dem Erhitzen als Endprodukt resultiert.

In den Verbrennungsprodukten mit vorwiegend saurem Charakter, die beträchtliche Mengen SiO_2 enthalten, ist Sulfit und Sulfid nicht enthalten. Hier kommt also nur die Verdrängungsreaktion (2a) in Frage.

1. Verbrennungsprodukte mit vorwiegend basischen Bestandteilen, die neben Sulfat auch Sulfit und Sulfid enthalten

Die in Abschnitt III ausgeführten Versuche fordern eine weitergehende Untersuchung, wie sich die $CaSO_4$, $CaSO_3$ und CaS enthaltenden Rückstände bei weiterem Erhitzen im Luftstrom verhalten. Die Frage, wieviel Sulfidschwefel in Sulfat-

schwefel übergeht oder flüchtig wird, erscheint im Hinblick auf den bei der Kohleverbrennung auftretenden „schädlichen Schwefel" von besonderer Bedeutung. Die bei einigen der vorstehenden Versuche sehr kurze Reaktionsdauer von zum Teil nur wenigen Minuten zeigt zwar die entstehenden Zwischenprodukte, ist aber für das Verhalten beim Veraschen von Kohle nicht in jeder Beziehung maßgebend.

Im folgenden soll nur ein Gemisch von 40 % Pyrit + 60 % $CaCO_3$ unter den gleichen Bedingungen, wie in den vorstehenden Versuchen, in 4 Teilen verbrannt werden und darüber hinaus je $^1/_2$ Stunde, 1 Stunde, 2 Stunden und 4 Stunden im Luftstrome erhitzt werden.

Tabelle X

Erhitzen eines Reaktionsproduktes von 40 % Pyrit + 60 % $CaCO_3$ bei 900° C im Luftstrome

Bez.	Dauer in Min.	Prozentgehalt des Reaktionsprod.			Gebundener S in % d. ursprünglichen				
		S %	SO_2 %	SO_3 %	Als Sulfat-S %	Als Sulfit-S %	Als Sulfid-S %	Geb. S % (Summe)	Flücht. S %
a	30	0,03	0,19	31,77	54,9	0,4	0,1	55,4	44,6
b	60	0,16	0,43	32,94	57,6	1,0	0,7	59,3	40,7
c	120	0,04	0,08	32,25	56,3	0,2	0,2	56,7	43,3
d	240	0,04	0,15	31,52	54,4	0,3	0,2	54,9	45,1
	Zum Vergleich aus Tab. IX:			I	52,9	7,0	12,2	72,1	27,9
				II	52,6	4,0	6,9	63,5	36,5

Zum Vergleich der obenstehenden Werte mit den unter Nr. 2 in Tab. IX niedergelegten bei gleicher Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches zeigt sich, daß das Sulfit und Sulfid weitestgehend verschwinden, daß aber die letzten kleinen Reste, trotz längerer Dauer der Oxydation, der Substanz hartnäckig anhaften, wie es auch bei der Veraschung von Braunkohle beobachtet wurde. Das Sulfit wird offenbar zersetzt und das Sulfid abgeröstet. Gegenüber den früheren Versuchen ist nur eine geringe Neubildung von Sulfat zu beobachten, die auf eine teilweise Oxydation des Sulfids und Sulfits schließen läßt. Das Maß der Zunahme des Sulfats ist offenbar von der nach Beendigung der Pyritabröstung vorhandenen Sulfid- bzw. Sulfitmenge abhängig. Bei Versuch b müssen in der Tat zunächst

größere Mengen hiervon vorhanden gewesen sein, so daß nach Verlauf von 60 Minuten noch deutlich Sulfid und Sulfit vorhanden ist. Im übrigen tritt bei weiterem Erhitzen des Verbrennungsproduktes ein Schwefelverlust ein, und zwar ausschließlich auf Kosten der niederen Oxydationsstufen des Schwefels. Nach bereits 30 Minuten ist, allerdings bei nicht zu starkem Sulfit- oder Sulfidgehalt, ein stabiler Zustand schon wieder eingetreten. Bei Abwesenheit von SiO_2 oder Silicaten ist eine Abnahme des im Verbrennungsprodukt gefundenen Sulfats bei fortgeführtem Erhitzen im Luftstrom nicht zu erwarten. Während dagegen ein Teil des Sulfit- und Sulfid-S zu Sulfat oxydiert wird, ist das meiste „flüchtig" und tritt so bei der Verbrennung als „schädlicher Schwefel" auf.

2. Verdrängung von SO_3 durch SiO_2 aus den Reaktions- und Verbrennungsprodukten durch über das Ende der Reaktion hinaus fortgeführtes Erhitzen

Ist in den früher ausgeführten Versuchen die Verdrängung von SiO_2 aus Silicaten durch SO_3, wenn auch in bescheidenem Maße geglückt, so sind doch die gebildeten Sulfate bei Anwesenheit von größeren Mengen SiO_2 nach (2a) leicht wieder zersetzlich.

In den nun folgenden Versuchen sollen Reaktions- und Verbrennungsprodukte, sowie entsprechende Gemische zum Teil im Röhrenofen bei 900 und 1000° C oder im Pt-Tiegel, der gewöhnlichen Kohleveraschung entsprechend, im Luftstrome weiter erhitzt werden. Hierbei soll durch öftere Unterbrechung und folgende Untersuchung des Produktes die fortlaufende Abnahme des SO_3 kontrolliert werden.

Zur Untersuchung gelangten folgende Substanzen:

1. Gemische von $CaSO_4 + CaSiO_3$, die aus im ersten Teil der Arbeit ausgeführten Versuchen stammten.
2. Gemische von $CaSO_4$ mit $CaSiO_3$, SiO_2 oder Kaolin.
3. Reaktionsprodukte, durch Verbrennen von Pyrit–$CaSiO_3$-Gemischen erhalten.

Die SO_3-Bestimmung wurde, soweit sie sich nicht durch einfache Gewichtsveränderung ergab, in der üblichen Weise durch Digerieren mit $(NH_4)_2CO_3$-Lösung und Fällen als $BaSO_4$ vorgenommen.

3. Verdrängung von SO_3 durch SiO_2 aus den Reaktionsprodukten, die durch Behandeln von Wollastonit mit SO_3 erhalten wurden

Zu Versuch 1: Hier wurde eine Substanz verwendet, die aus einem Gemisch der durch Überleiten von SO_3 über $CaSiO_3$ erhaltenen Reaktionsprodukte bestand. Es lag eine Mischung von $CaSiO_3 + CaSO_4$ mit überschüssigem SiO_2 vor, deren Analyse im Mittel einem SO_3-Gehalt von 6,23 % ergab. Das Erhitzen erfolgte im Luftstrome im elektrischen Ofen bei 900 bzw. 1000° C und im schräggestellten Pt-Tiegel mit „Bunsenscher Brücke". Zum Erhitzen im Pt-Tiegel wurden, um die Einwirkung von S-haltigen Flammengasen zu vermeiden, Benzingebläse verwendet.

Zu Versuch 2: Im Gegensatz zu 1. wurden mechanische Gemische benutzt, die eine erheblich größere SO_3-Konzentration im Ausgangsmaterial besaßen. Die Mischungen waren so gewählt, daß sich das Molverhältnis SO_3/SiO_2 wie ungefähr 1 : 1 verhielt, mit geringem SiO_2-Überschuß. Das Erhitzen geschah im Luftstrome bei 900° C im Widerstandsofen mit folgenden Gemischen: a) 50 % Wollastonit + 50 % $CaSO_4$; b) 35 % SiO_2 + 65 % $CaSO_4$; c) 50 % Kaolin (entwässert) + 50 % $CaSO_4$; d) 50 % Kaolin + 50 % $CaSO_4$. Die Zusammensetzung des Kaolins war die gleiche wie in den früheren Versuchen mit dieser Substanz.

Im verwendeten Wollastonit waren 58,2 % SiO_2 enthalten. Sollte ein SiO_2 einem SO_3 entsprechen, so müßte das Gemisch 43,1 % Wollastonit und 56,9 % $CaSO_4$, das übrigens durchgängig wasserfrei verwendet wird, betragen. Das unter a) angegebene Gemisch zeigte den gewünschten SiO_2-Überschuß. Bei den übrigen Zusammensetzungen errechneten sich die stöchiometrischen Gemische:

b) 30,6 % SiO_2 + 69,4 % $CaSO_4$; c) 45,3 % Kaolin ohne Konstitutionswasser + 54,7 % $CaSO_4$; d) 48,6 % Kaolin mit Konstitutionswasser + 51,4 % $CaSO_4$.

Zu Versuch 3: Als Mischungsverhältnis des unverbrannten Gemisches Pyrit–Wollastonit wurde das für die SO_3-Aufnahme günstigste mit 40 % Pyrit gewählt. Die aufgenommene SO_3-Menge ist hier auch naturgemäß eine sehr kleine, sie ent-

spricht aber, wie an einigen Beispielen später gezeigt werden wird, der SO_3-Aufnahme bei Kohlen mit vorwiegend sauren Aschebestandteilen. Das Erhitzen der verbrannten Substanz erfolgte bei 900 und 1000° C im Porzellanschiffchen und über freier Flamme im unglasierten Porzellantiegel.

Zu der Verbrennung im Tiegel ist noch zu bemerken, daß die Beendigung innerhalb 10 Minuten durch mehrfache Blindproben festgestellt wurde; diese in so kurzer Zeit durchgeführte Verbrennung erfordert allerdings besondere Beaufsichtigung. Ein gutes Durchlüften der Substanz durch fast fortwährendes Drehen des Tiegels ist hier unerläßlich.

Die Ergebnisse der Versuche 1, 2 und 3 sind in Fig. 13 und 14 dargestellt. Fig. 13 zeigt die in den Reaktionsprodukten enthaltenen SO_3-Gehalte, in Fig. 14 wird die Abnahme des SO_3 dargestellt, wobei der ursprüngliche Gehalt mit 100% eingesetzt ist.

Aus dem Verlauf der SO_3-Abnahme geht hervor, daß sich bei allen ausgeführten Versuchen die Reaktion einem Endzustand dergestalt nähert, daß, je nach den äußeren Versuchsbedingungen und nach dem Gehalt an SiO_2 und SO_3, eine bestimmte Menge SO_3 im Verbrennungsprodukt praktisch verbleibt. Ein weiterhin fortgeführtes Erhitzen verringert die im Produkt verbliebene SO_3-Menge nur unbedeutend. Selbst bei der hohen Temperatur von 1000° C wird das SO_3 nicht vollständig verdrängt. Von großer Bedeutung bei der Einstellung dieser Endlage zeigt sich die SiO_2. Es besteht hier ein wesentlicher Unterschied, ob die SiO_2 in freiem Zustande oder als Silicat gebunden auf das Sulfat einwirkt. Führt die freie SiO_2 zu einer raschen und stärkeren Abnahme des SO_3, so reagiert die SiO_2 des Silicates bedeutend träger. Das mag seinen Grund einesteils darin haben, daß die SiO_2 im $CaSiO_3$-Molekül fest gebunden ist, andernteils die überschüssige SiO_2 nach C. Doelter und E. Dittler[1]) von $CaSiO_3$ gelöst sein kann und auch so eine geringere Reaktionsfähigkeit aufweist.

Die im Tiegel vorgenommenen Verbrennungen weichen etwas von den im elektrischen Ofen erhaltenen Werten ab,

[1]) C. Doelter u. E. Dittler, Sitzungsber. Wiener Akad. 121, 906 (1912).

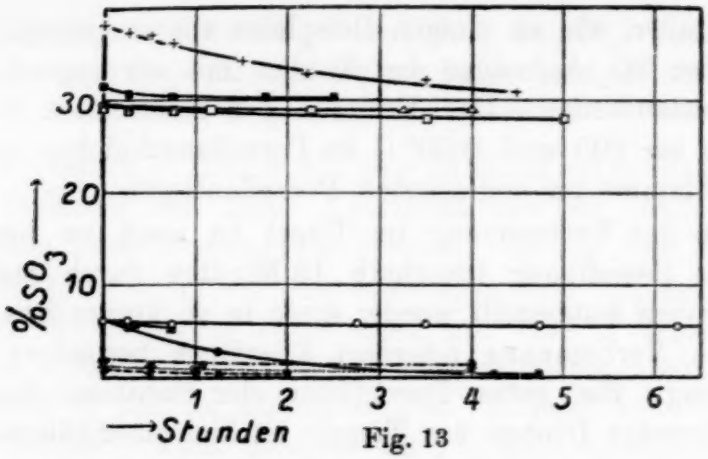


Fig. 13

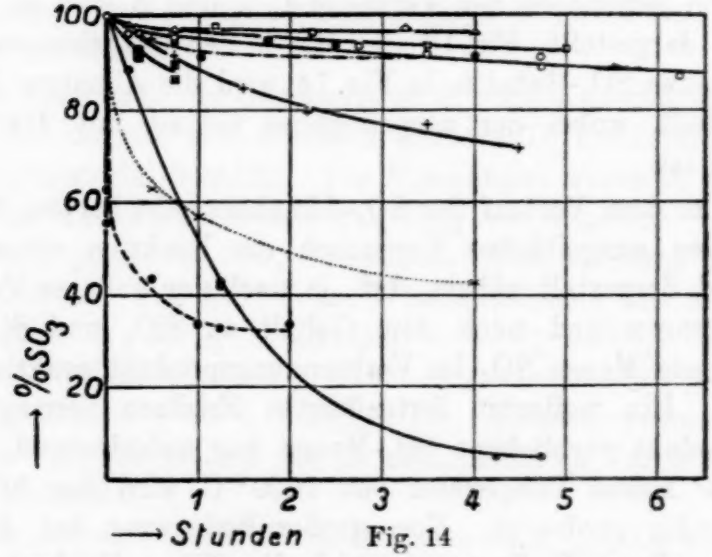


Fig. 14

Versuch 1: $CaSO_4 + CaSiO_3 + SiO_2$ mit 6,23 % SO_3

		Vor Beginn	Nach Beendig.
—○—○—	a) Bei 900° C im elektrischen Ofen =	6,23	5,24 % SO_3
—⊘—⊘—	b) Bei 1000° C im „ „ =	6,23	0,31 „ „
—⊠—⊠—	c) Im Pt-Tiegel =	6,23	5,51 „ „

Versuch 2: Alles bei 900° C im elektrischen Ofen

		Vor Beginn	Nach Beendig.
—△—△—	a) 50 % Wollastonit + 50 % $CaSO_4$ =	29,4	28,8 % SO_3
—×—×—	b) 35 „ SiO_2 + 65 „ „ =	38,2	30,7 „ „
—□—□—	c) 50 „ Kaolin$_{-H_2O}$ + 50 „ „ =	29,4	27,8 „ „
—■—■—	d) 50 „ Kaolin$_{+H_2O}$ + 50 „ „ =	31,4	30,1 „ „ [1]

Versuch 3: Verbrennungsprodukt von 40 % Pyrit + 60 % Wollastonit

		Vor Beginn	Nach Beendig.
····×····×····	a) Bei 900° C im elektrischen Ofen =	1,29	0,54 % SO_3
– – ● – – ●	b) „ 1000° C „ „ „ =	0,72	0,43 „ „
–·⊙·–·⊙·–	c) Im Porzellantiegel =	1,42	1,30 „ „

[1]) Bezogen auf wasserfreie Substanz.

was sich aus der verschiedenen Temperatur und der im Tiegel geringeren Strömungsgeschwindigkeit der Luft erklären läßt. Der Endzustand stellt sich bei den Tiegelverbrennungen in der gleichen Weise wie bei den Verbrennungen im Schiffchen ein. Die mit Kaolin ausgeführten Verbrennungsversuche zeigen eine etwas stärkere Verdrängung des SO_3 als der analoge Versuch mit $CaSiO_3$, obwohl beim $CaSiO_3$ das SiO_2 in beträchtlichem Überschuß vorhanden ist. Der hoch erhitzte Kaolin zerfällt unter Abgabe des Konstitutionswassers in Al_2O_3 und freies SiO_2, das hierdurch, wie vorstehend erläutert, eine erhöhte Reaktionsfähigkeit zeigt und überdies zufolge des schwach basischen Al_2O_3 das SO_3 in stärkerem Maße verdrängt als das im Wollastonit vorhandene. Der Verlauf der SO_3-Abnahme ist bei Verwendung von unvorbehandeltem und geglühtem Kaolin genau der gleiche. In Fig. 18 ist der Verlauf der Reaktion soweit übereinstimmend, daß die entsprechenden Versuche in einer Kurve dargestellt werden konnten. Die bei Versuch 3a beobachtete stärkere SO_3-Abnahme dürfte auf die Gegenwart des aus dem Pyriteisen gebildeten Fe_2O_3 zurückzuführen sein, da in diesem Falle das Fe_2O_3 mit dem im Reaktionsprodukt vorhandenen CaO der Ca-Verbindungen Ferrite bildet, und zwar entstehen nach S. Nagai und K. Asaoka[1]) zuerst die Ca-Ferrite und dann die Ca-Silicate. Die Einwirkung von Fe_2O_3 auf $CaSO_4$ wurde fernerhin auch von L. A. Bhatt und H. E. Watson[2]) festgestellt. Die Tiegelveraschung 3c zeigte eine wesentlich geringere SO_3-Abnahme, die auf die verminderte Wärmeübertragung des Porzellantiegels zurückzuführen war.

Teil V

Die Bindung des Kohleschwefels in der Asche, mit besonderer Berücksichtigung des Verhaltens bei längerem Erhitzen über die Dauer der Verbrennung hinaus

Sind in den vorhergehenden Versuchen immer Gemische willkürlicher Zusammensetzung den ausgeführten Reaktionen unterworfen worden, so sollen in den folgenden Versuchen

[1]) S. Nagai u. K. Asaoka, Chem. Zentralbl. 1931, I, 585.
[2]) L. A. Bhatt u. H. E. Watson, Chem. Zentralbl. 1928, I, 2241.

aschereiche Kohlen mit bekannten Schwefelgehalten zur Verbrennung gelangen. Die Kohlen sind in erster Linie Steinkohlen mit beträchtlichem Gehalt an SiO_2-reichem, mineralischen Rückstand. Sie zeichnen sich durch besonders hohen Schwefelgehalt aus, der hauptsächlich Pyrit entstammt. Eine Braunkohle mit reichlichem Kalkgehalt soll als Beispiel der Kohlen mit einbezogen werden, die reichlich Schwefel, darunter in geringen Mengen Sulfid- und Sulfit–Schwefel, in der Asche zu binden vermögen.

Die Verbrennungen wurden vorwiegend im Pt-Tiegel vorgenommen, da dies der am meisten beschrittene Weg der Kohleveraschung sein dürfte. Einige Versuche im Röhrenofen bei 900° C dienten zum Vergleich mit den früher angeführten Reaktionen.

Als Versuchsobjekte dienten einmal drei Sorten Steinkohlen aus dem Döhlener Becken bei Dresden, zwei von ihnen überdies noch nach Verkokung zu Halbkoks. Als Braunkohle, von der die Angaben aus im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen[1]) entnommen sind, wurde eine von Leuna bei Merseburg benutzt. Im Vergleich zu den genannten Steinkohlen ist der Schwefel in der Braunkohle fast ausschließlich in organischer Bindung vorhanden.

Bei den in Folgendem erläuterten Veraschungsproben wurden folgende Kohlen und Halbkokse benutzt.

I. Eine besondere asche- und schwefelreiche Steinkohle aus Burgk bei Dresden.
Ia. Deren Tieftemperaturkoks.
II. Steinkohle aus dem gleichen Flöz, wie I, etwas ascheärmer.
IIa. Deren Tieftemperaturkoks.
III. Steinkohle aus Zauckerode, die sich von der Burgker Kohle durch einen etwas höheren Kalkgehalt unterscheidet.[2])
IV. Braunkohle aus Leuna, besonders dadurch gekennzeichnet, daß der reichlich vorhandene Kalk ausschließlich an organische Substanz, und zwar an Huminsäuren gebunden ist.[1])

In Tab. XI sind die Analysendaten in Mittelwerten vereinigt, die für die Reaktionen von Wichtigkeit sind.

Auf Wiedergabe der S-Gehalte der Aschen ist hier verzichtet worden, da sie von den später gefundenen zum Teil ab-

[1]) Angaben über Kohle IV, Diplomarbeit Heegård, Dresden 1931.
[2]) Angaben über Kohle III, mit Ausnahme der Aschenanalyse, Diplomarbeit Landgraf, Dresden 1927.

weichen und daher von durchaus untergeordneter Bedeutung sind.

Tabelle XI

Kohle bzw. Koks	I	Ia	II	IIa	III	IV
Feuchtigkeit %	3,15	—	4,12	—	3,82	3,75
Glührückstand %	33,5	44,7	16,5	20,8	12,9	15,2
Gesamt-S . . . %	18,89	17,91	7,62	6,09	0,96	5,32
Pyrit-S . . . . %	16,75	4,33	5,43	0,07	0,21	—
Sulfat-S . . . . %	1,33	0,31	0,99	0,27	0,21	0,10
Sulfid-S . . . . %	0,07	6,87	0,05	2,32	0,02	0,01
Org. S[1] . . . . %	0,74	6,40	1,15	3,43	0,52	5,21
Ascheanalysen:						
SiO_2 . . . . . %	28,1	—	33,9	—	62,0	31,5
Fe_2O_3 . . . . . %	62,8	—	49,9	—	3,28	—
Al_2O_3 . . . . . %	7,01	—	6,79	—	15,46	8,00
CaO . . . . . %	0,61	—	4,46	—	10,40	27,6
MgO . . . . . %	0,21	—	0,63	—	1,23	—
$Na_2O + K_2O$. %	0,22	—	0,41	—	0,64	3,04 + 2,02
In 100 Teile Kohle enthalten:						
FeS_2 . . . . . %	31,35	8,10	10,16	0,13	0,39	—
SO_3 . . . . . %	3,33	0,78	2,47	0,68	0,53	0,25
SiO_2 . . . . . %	9,42	12,55	5,60	7,05	8,00	4,80
Al_2O_3 . . . . . %	2,35	3,13	1,12	1,41	1,99	1,22
CaO . . . . . %	0,24	0,27	0,74	0,93	1,34	4,20
MgO . . . . . %	0,07	0,09	0,10	0,13	0,16	—
$Na_2O + K_2O$ %	0,07	0,10	0,07	0,09	0,08	0,46 + 0,31
FeS . . . . . %	—	18,83	—	6,36	—	—

Die Verbrennung der Kohlen und Halbkokse unter Berücksichtigung der Bindung des S in den Verbrennungsprodukten

Es folgt nun zunächst nur die Veraschung der vorstehend aufgeführten Kohle und Koksproben, ohne weiter geführte Erhitzung der Aschesubstanz, um das Maß der Bindung des Schwefels in den einzelnen Aschen festzustellen. Die Proben I, Ia, II, IIa und III binden in ihren Glührückständen ausschließlich SO_3, im Gegensatz zu IV, wo neben SO_3 auch Sulfid und Sulfit nachgewiesen werden konnte. Die Veraschung wurde ganz besonders in den Fällen, wo Aschen mit größeren

[1] In den Halbkoksen: organischer S + freier S + absorb. S, da bei der Verkokung die Reaktion: $FeS_2 \rightleftharpoons FeS + S$ eintritt.

Mengen alkalischer Bestandteile vorlagen, mit dem Benzingebläse ausgeführt, um Bindung von S aus den Verbrennungsgasen zu verhindern. Bei einer Anzahl von Kohlen und Halbkoksen, nämlich: I, Ia, II, IIa war diese Maßregel nicht notwendig, da hier eine Schwefelbindung aus dem Leuchtgase nicht beobachtet werden konnte. Anders dagegen bei Kohle III; hier fand eine nicht unerhebliche Aufnahme von Schwefel statt.

Die Ergebnisse der Kohleveraschungen sind in Tab. XII und XIII in Mittelwerten angegeben. In einigen Fällen sind Abweichungen der Glührückstandswerte von denen in Tab. XII vorhanden. Der Grund ist in verschiedenem Schwefelgehalt der Aschebestandteile zu suchen. Dieser läßt sich bei der Veraschung der Kohle, wie die verschiedenen Beispiele zeigen, nicht regulieren, so daß trotz verschiedener Ascheergebnisse die Veraschung durchaus ordnungsgemäß verlaufen sein kann.

Tabelle XII

Kohleveraschung mit Untersuchung auf SO_3-Bindung in der Asche

Kohle oder Halbkoks		Asche %	SO_3 in der Asche %	Geb. S des Kohleschwefels %	Flücht. S des Kohleschwefels %
I	900° C	33,3	0,63	0,45	99,55
	Im Tiegel	33,6	1,32	0,94	99,06
Ia	„ „	44,7	0,85	0,85	99,15
II	„ „	16,4	2,77	2,38	97,62
IIa	„ „	20,8	2,74	3,75	96,25
III	900° C	12,7	2,80	14,8	85,2
	Im Tiegel	13,1	4,12	22,2	77,8

Tabelle XIII

Veraschung von Kohle IV mit Untersuchung der Asche auf Sulfat-, Sulfit- und Sulfidbindung

	Asche %	SO_3 in der Asche %	SO_2 in der Asche %	S in der Asche %	Gesamt-S in der Asche %	Geb. S des Kohleschwefels %	Flücht. S des Kohleschwefels %
900° C	13,1	25,0	—	—	10,0	24,6	75,4
Im Tiegel	13,5	27,2	0,35	0,21	11,3	28,6	71,4
	14,1	30,5	0,14	0,09	12,4	32,7	67,3
	14,0	30,6	0,15	0,11	12,4	32,7	67,3

Die Verbrennung der Kohle IV zeigte nun bei 900° C im Schiffchen außer Sulfat keinerlei Bildung von Sulfit und Sulfid. Die niederen Schwefelverbindungen können sich infolgedessen nicht bilden, wenn eine ausreichende Luftzufuhr besteht, wie es bei der Verbrennung im Luftstrom bei im Schiffchen flach ausgebreiteter Kohlesubstanz der Fall ist. Bei dieser Art der Verbrennung wird auch eine vorzügliche Übereinstimmung sowohl der Aschenwerte, als auch der SO_3-Gehalte der Asche erzielt.

Anders liegen die Verhältnisse bei der üblichen Tiegelveraschung, wobei größere Abweichungen infolge ungleichmäßiger Durchlüftung auftreten können.

Nimmt man die bei der Veraschung im Schiffchen erhaltenen Ergebnisse als untere Grenze der erreichbaren Werte an, so ergeben sich mit den im Tiegel erhaltenen Werten erhebliche Differenzen, und zwar bezogen auf die Asche, etwa 7—8%, bezogen auf den S-Gehalt der Asche sogar etwa 20%. Diese Differenzen führen bei einer Kohleuntersuchung mit Reinkohlebestimmung zu außerordentlich schwerwiegenden Fehlern, wenn nicht der S-Gehalt der Asche nach jeder einzelnen Verbrennung festgestellt wird.

Verhalten des Schwefels in den Verbrennungsprodukten bei weiter fortgeführtem Erhitzen unter Luftzutritt

Die bei den Verbrennungen erhaltenen Reaktionsprodukte wurden einer weiteren Erhitzung unterworfen, wobei die Abnahme des SO_3 bzw. des Gesamt-S durch Zwischenbestimmungen überwacht werden soll.

Das Erhitzen der SO_3-haltigen Aschen geschah in den meisten Fällen im Pt-Tiegel; zum Vergleich wurden nur zwei Beispiele: Asche von Kohle I und von Kohle III im elektrischen Ofen behandelt. Die bei den Versuchen erhaltenen Ergebnisse sind in Figg. 15 und 16 graphisch dargestellt. Fig. 15 zeigt die in den Aschen vom Ende der Verbrennung ab enthaltenen SO_3-Gehalte und ihre Abnahme beim weiteren Erhitzen zum Teil im Tiegel, zum Teil unter Luftüberleiten bei 900° C im elektrischen Ofen. Fig. 16 gibt die SO_3-Abnahme, entsprechend Fig. 14, wieder, die bei Beendigung der Verbrennung in der Asche enthaltenen SO_3-Gehalte mit 100% in Rechnung setzend.

Die Verdrängungsreaktion strebt auch hier einem praktischen Endzustande zu, der sich bei den meisten Aschen nach wenigen Stunden eingestellt hat und der von der Zusammensetzung der Aschen, insbesondere ihrem Gehalt an SiO_2 und den äußeren Versuchsbedingungen, z. B. Temperatur und Luftströmung abhängig ist. Die Differenzen der Aschengewichte sind besonders bei aschereicher Kohle gegenüber den stark veränderten S-Gehalten relativ gering.

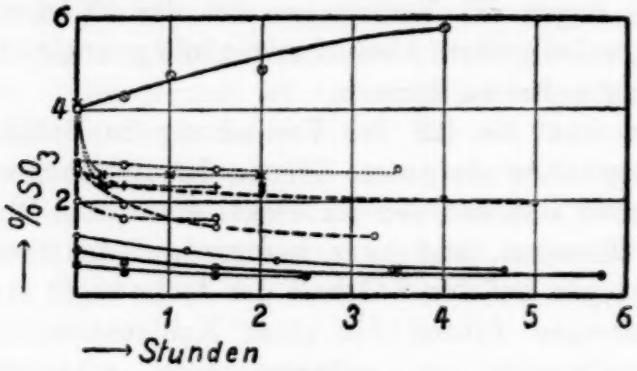


Fig. 15

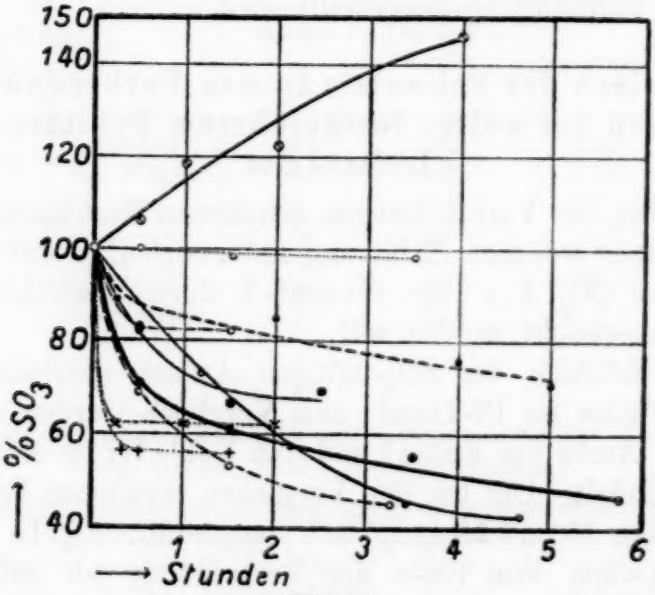


Fig. 16

—⊗—⊗—: I bei 900° C —○—○—: I im Tiegel
—⊙—⊙—: Ia im Tiegel --○--○--: II im Tiegel
--•--•--: IIa im Tiegel ····○····○····: III bei 900° C
·····+·····×·····: III im Tiegel m. Benzin —⊘—⊘—: III im Tiegel m. Gas
-·-○-·-○: III + 50% SiO_2 im Tiegel

Eine Sonderstellung nimmt hier die Asche der Kohle III ein, deren SO_3-Gehalt sehr rasch einem Endwert zustrebt. Dieser beträgt bei den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen etwa 2,5%. Liegt der Wert des ursprünglichen SO_3-Gehaltes ungefähr in dieser Höhe, so findet überhaupt keine oder nur eine sehr unbedeutende SO_3-Abnahme statt, bis der Endzustand erreicht ist, der sich hier bereits nach den ersten 15—20 Minuten einstellt. Ein gleiches Verhalten zeigt diese Asche, wenn ihr 50% freie SiO_2 zugesetzt wird; der Prozentgehalt des Endzustandes liegt allerdings hier, wie erwartet, etwas niedriger.

Der aufsteigende Kurvenast zeigt die Aufnahme von SO_3 durch die Asche III beim Erhitzen mit Leuchtgasflamme, nach 4 Stunden den ursprünglichen SO_3-Gehalt von 4,07 auf 5,84% und das Aschegewicht von 13,1 auf 13,3% vermehrend.

Veränderung der S-Verbindungen der Asche von Kohle IV durch längeres Erhitzen

Zum Schluß wurde die Asche der Kohle IV, mit vorwiegend basischen Bestandteilen, der weiteren Erhitzung unterworfen. Da bei der vorliegenden Aschenzusammensetzung ein nahezu stationärer Zustand bereits vorliegt, werden der Asche einmal $CaSO_4$, entsprechend 10% SO_3, ein zweites Mal 10% SiO_2 zugemischt, um den Endzustand zu verschieben.

In den Figg. 17 nnd 18 sind die Ergebnisse wieder, wie früher, dargestellt. In Fig. 18 ist nicht auf die ursprüngliche SO_3-Menge Bezug genommen, sondern da zum Teil auch Sulfit und Sulfid vorhanden ist, auf den Gesamt-S.

Bei den im elektrischen Ofen erhaltenen Aschen mit unter 29% SO_3 findet eine Abnahme wiederum nicht statt, während SO_3-Gehalte über diesem Betrag in kurzer Zeit zurücksinken. Bei den im Tiegel vorgenommenen Versuchen fällt besonders das hartnäckige Verbleiben des in der Aschesubstanz vorhandenen Sulfit- und Sulfid-S auf, der erst nach längerem Erhitzen verschwindet. Das SO_3 kann hierdurch bestenfalls 0,1% zunehmen, während sich der Gesamtschwefel um ein Geringes vermindern wird. Der stabile Zustand läßt sich durch Variieren des SO_3- bzw. SiO_2-Gehaltes verschieben. Der endgültige Zustand stellt sich auch in diesen Fällen, wenn auch etwas langsamer, wieder ein. Weiterhin geht aus den Ergeb-

nissen hervor, daß bei Gegenwart von basischen Bestandteilen in der Aschensubstanz eine sehr reichliche Menge SiO_2 vorhanden sein muß, um eine Verdrängung von SO_3 aus dem $CaSO_4$ herbeizuführen.

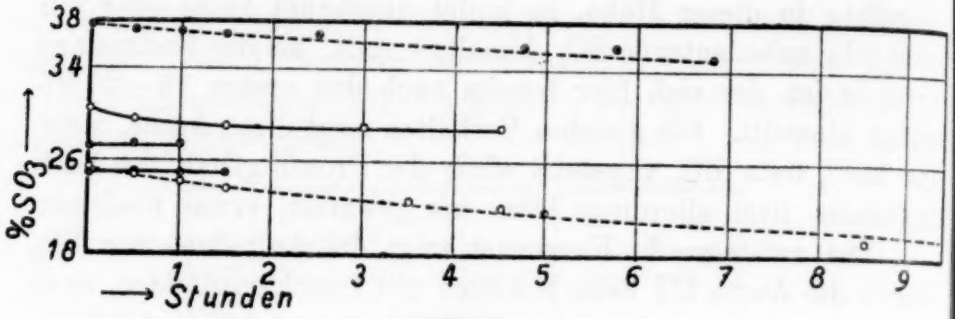


Fig. 17

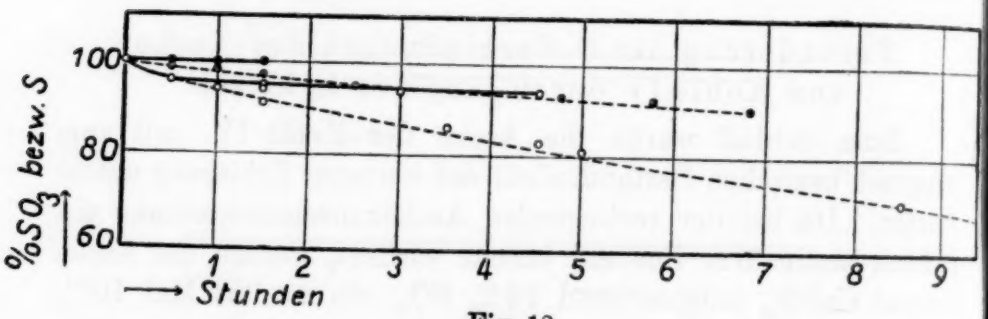


Fig. 18

—⊘—⊘—: IV im elektrischen Ofen bei 900° C
—⊘—⊘—: IV im Tiegel —○—○—: IV im Tiegel
– –⊙– –⊙– –: IV + 10% SO_3 im Tiegel
– ○ – –○– –: IV + 10% SiO_2 im Tiegel

Zusammenfassung

Zu Teil I: Durch Einwirkung von SO_3 auf $CaSiO_3$ wird, trotz SiO_2-Überschusses, eine teilweise SO_3-Bindung durch das CaO des Silicates erzwungen. Die Gründe für die, unter den obwaltenden Verhältnissen sehr langsame, endgültige Einstellung des von der Temperatur abhängigen Endzustandes der umkehrbaren Reaktion:

$$CaSiO_3 + SO_3 \rightleftharpoons CaSO_4 + SiO_2 \qquad (2)$$

werden in vielstündigen Versuchen, bei auf 900° C festgelegter Temperatur, untersucht und schließlich durch Diffusionsvorgänge und grundlegende physikalische Veränderung des $CaSiO_3$ erklärt.

Zu Teil II: Durch Verbrennung von Pyrit–Wollastonitgemischen, unter verschiedenen Bedingungen und genauer Beobachtung des Endes der Verbrennung, wird die Fähigkeit der Schwefelbindung des CaO im Wollastonit untersucht. In den Verbrennungsprodukten, die saure Eigenschaften aufwiesen, fand sich nur SO_3.

Sauerstoff als Verbrennungsmittel begünstigt eine stärkere SO_3-Bindung, infolge höherer Konzentration der Verbrennungsgase: SO_2 und SO_3. Die aufgenommene SO_3-Menge ist, abgesehen von der Temperatur, stark abhängig von der angewandten FeS_2-Menge einerseits und der CaO-Menge des $CaSiO_3$ andererseits. Die Verbrennungen im Tiegel und im elektrischen Ofen bei 900° C ergaben einander ähnliche Werte. Auch das Al_2O_3 des Kaolins bindet SO_3, wenn auch in ganz geringem Maße.

Der Einfluß von Kohlenstoffzusatz zu den zur Verbrennung gelangenden Gemischen macht sich in einer geringen Verlängerung der Verbrennungszeit bemerkbar, die eine ganz geringe Verminderung des SO_3 durch SiO_2-Verdrängung bedingt.

Zu Teil III: Bei Abröstung von Pyrit, im Gemisch mit $CaCO_3$ oder organischen Ca-Verbindungen, die Verbrennungsprodukte mit vorwiegend basischen Eigenschaften ergeben, werden neben gebundenem SO_3 auch Sulfit und Sulfid im Rückstand gefunden, wenn die Verbrennung sofort nach Abröstung des Pyrits unterbrochen wird. Durch Variieren des Zusatzes von $CaCO_3$ gelingt es einerseits fast den gesamten Schwefel des Pyrits im Verbrennungsprodukt zu binden, andererseits das CaO mit S-Verbindungen abzusättigen. Im übrigen bleibt ein Zusatz von Zuckerkohle bzw. $CaSiO_3$ ohne wesentlichen Einfluß auf das S-Bindungsvermögen des aus dem $CaCO_3$ stammenden CaO.

Zu Teil IV: Durch Erhitzen der erhaltenen Verbrennungsprodukte wird das Verhalten der darin entstandenen S-Verbindungen beobachtet. Das bei basischen Bestandteilen auftretende Sulfid und Sulfit wird als Zwischenprodukt erkannt, während Sulfat als Endprodukt nach längerer Versuchsdauer zurückbleibt.

Beim Erhitzen von Reaktionsprodukten mit beträchtlichen Anteilen von Silicaten bzw. SiO_2 im Überschuß tritt eine Ver-

drängung des SO_3 durch SiO_2 ein. Hierbei zeigt sich, daß bei den angewandten Temperaturen, nach Verlauf einer gewissen Zeit, ein praktischer Gleichgewichtszustand eintritt, so daß eine, je nach den Versuchsbedingungen, bestimmte Menge SO_3 gebunden bleibt.

Zu Teil V: Die an den willkürlich gemischten und künstlich hergestellten Reaktionsprodukten gemachten Beobachtungen werden durch analoge Versuche an einigen aschereichen Kohlen und Halbkoksen bestätigt. SiO_2 muß in reichlichen Mengen vorhanden sein, um verdrängend auf das SO_3 einwirken zu können. Durch SiO_2- oder $CaSO_4$-Zusatz läßt sich ein bereits eingestellter Endzustand verschieben; dasselbe kann auch bei der Tiegelveraschung durch S-haltige Flammengase herbeigeführt werden. In einem Falle konnte durch Veraschen mit Leuchtgas auf diese Weise der anfängliche S-Gehalt des Verbrennungsproduktes um etwa 50 % vermehrt werden.

Die Erfahrungen, die bei der Verbrennung der S-haltigen Gemische und Kohlen gemacht wurden, lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß unterschiedliche Aschewerte zumeist auf die Bindung verschiedener S-Mengen im Verbrennungsprodukt zurückzuführen sind, und daß ferner die einwandfreieste Veraschung bei möglichst geringer Schichthöhe des Verbrennungsgutes im elektrischen Röhrenofen bei 900° C im Luftstrom gewährleistet wird. Diese Veraschung ist vor allem schnell auszuführen und der Zeitpunkt der Beendigung gut zu erkennen. Die Tiegelveraschung gewährleistet nur bei entsprechend sorgfältiger Ausführung zuverlässige Resultate. Zu vermeiden ist eine reduzierende Atmosphäre, da hier die Bildung von Sulfit und Sulfid begünstigt wird, die die Brennstoffanalyse unnötig kompliziert.

Dresden, April 1932, Anorganisch-Chemisches Institut der Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Untersuchungen über Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung, VII.[1])

Über den Mechanismus der Ätherspaltungen durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Katalysatoren

Von **Hans Meerwein** und **Hans Maier-Hüser**

(Eingegangen am 24. März 1932)

Die Äther werden von organischen Säureanhydriden und Säurechloriden selbst bei höherer Temperatur nicht angegriffen.[2]) Dagegen erfolgt bei mehrstündigem Erhitzen der Äther mit Säurebromiden im geschlossenen Rohr auf 150—200° eine Spaltung in Bromalkyl und Säureester[3]), entsprechend folgender Reaktionsgleichung:

$$R.O.R + CH_3.CO.Br = RBr + CH_3.COOR.$$

Noch leichter tritt eine analoge Umsetzung mit Säurejodiden ein. So wird nach Kishner[4]) der Diäthyläther durch Benzoyljodid schon bei 100° glatt in Äthyljodid und Benzoësäure-äthylester gespalten.

Während, wie schon gesagt, Säureanhydride und Säurechloride auf Äther bei Abwesenheit von Katalysatoren ohne Einwirkung sind, ist es durch die Untersuchungen von Knoevenagel[5]) und anderen bekannt geworden, daß eine Spaltung

---

[1]) 6. Abhandlung: Ann. Chem. **484**, 1 (1930).

[2]) Descudé, Compt. rend. **132**, 1129 (1901).

[3]) R. Lyden, Chem. Zentralbl. **1927**, I, 1813; **1928**, II, 2133; **1930**, I, 2379.

[4]) Kishner, Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1132.

[5]) Knoevenagel, Ann. Chem. **402**, 133 (1914); vgl. auch Underwood u. Wakeman, Amer. Soc. **52**, 387 (1930); van Alphen, Rec. trav. chim. **49**, 494 (1930); Descudé, Ann. Chim. (7) **29**, 486 (1903); Wedekind u. Häusermann, Ber. **34**, 2081 (1901).

der Äther durch Säureanhydride und Säurechloride unter der katalytischen Mitwirkung wasserfreier Metallhaloide wie z. B. Ferrichlorid, Aluminiumchlorid oder Chlorzink mehr oder weniger leicht erfolgt. Auch mit Säurechloriden in Gegenwart von Zinkstaub tritt nach den Untersuchungen von P. Kaufmann und C. Fuchs[1]) eine analoge Spaltung der Äther ein, wobei man primär die Entstehung von Chlorzink anzunehmen hat. Die von Blaise[2]) beobachtete glatte Spaltung der Ätherate des Magnesiumjodids oder Zinkjodids beim Erwärmen mit Benzoylchlorid, ist in Wirklichkeit keine Spaltung mit Säurechloriden, sondern eine solche mit Säurejodiden, da sich die Säurechloride wie bekannt mit Magnesium- bzw. Zink-jodid unter Bildung von Säurejodiden umsetzen.[3])

Die vorliegende Untersuchung wurde zu dem Zwecke unternommen, den Mechanismus dieser katalytischen Ätherspaltungen durch organische Säurechloride und Säureanhydride aufzuklären, insbesondere die Wirkungsweise der Metallhaloide in diesem Falle kennen zu lernen.

Zunächst wurde festgestellt, welche Metall- und Nichtmetallhaloide außer den bereits bekannten und oben aufgeführten für die gekennzeichnete Ätherspaltung verwendbar sind. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tab. I zusammengestellt. In allen Fällen wurde ein Überschuß an Diäthyläther verwandt, und zwar wurden — wenn nicht anders angegeben — $^4/_{10}$ Mol. Äther mit $^1/_{10}$ Mol. Benzoylchlorid und $^1/_{10}$ Mol. Metall- bzw. Nichtmetallhaloid 3 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Das bei der Spaltung auftretende Chloräthyl wurde bei diesen Versuchen nicht isoliert, wohl aber bei anderen, die unter etwas abgeänderten Versuchsbedingungen ausgeführt wurden.

Die Spaltungen mit Acetylchlorid scheinen im allgemeinen ebenso leicht, in einzelnen Fällen sogar noch leichter vor sich zu gehen wie diejenigen mit Benzoylchlorid. Die Feststellung genauer Ausbeuten ist aber in diesem Fall kaum möglich, da der entstehende Essigester sich nicht quantitativ

---

[1]) P. Kaufmann u. C. Fuchs, Arch. f. Pharm. **262**, 119 (1924).
[2]) E. Blaise, Compt. rend. **139**, 1211 (1904); **140**, 661 (1905).
[3]) Kishner, a. a. O.

Tabelle I

Spaltung von Diäthyläther mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhalogeniden

Vers.-Nr.	Katalysator	Ausbeute an Benzoesäure-äthylester in %	Vers.-Nr.	Katalysator	Ausbeute an Benzoesäure-äthylester in %
1	$ZnCl_2$ [1])	100	10	$CuCl_2$	Spuren
2	$SnCl_4$	98,66	11	$SnCl_2$	„
3	$ZrCl_4$	84,67	12	$SiCl_4$	keine Spaltung
4	$TiCl_4$	82,67	13	PCl_5	„ „
5	$SbCl_5$	82,0	14	BCl_3	„ „
6	$FeCl_3$ [2])	ca. 50,0	15	PCl_3	„ „
7	$AlCl_3$ [3])	ca. 50,0	16	$AsCl_3$	„ „
8	$SbCl_3$	17,33	17	$MgCl_2$	„ „
9	BF_3	Spuren			

von dem überschüssigen oder unverändert gebliebenen Äther trennen läßt. Bei Verwendung von Borfluorid als Katalysator erwies sich das Acetylchlorid dem Benzoylchlorid erheblich überlegen. So wurde festgestellt, daß der Äther sich in Gegenwart von Borfluorid mit Acetylchlorid recht glatt spalten läßt, während mit Benzoylchlorid keine, oder nur eine minimale Spaltung erzielt werden konnte. Die Ausbeute an Essigsäureäthylester erreichte 68,1%, allerdings wurde in diesem Falle die Reaktion unter Verwendung von 2 Mol. Acetylchlorid auf je 1 Mol. Äther und Borfluorid durch 6stündiges Erhitzen auf 110° bewirkt. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen bildeten sich bei Verwendung von Benzoylchlorid nur eben durch den Geruch nachweisbare Spuren von Benzoesäure-äthylester.

Die Spaltung der Äther durch aromatische Sulfosäurechloride scheint nur in Gegenwart ganz weniger Metallchloride zu gelingen. So konnten Underwood und Wakeman[4]) bei Verwendung von Chlorzink keine Spaltung des Äthers mit Benzol- oder p-Toluolsulfochlorid erzielen. Auch mit p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Borfluorid tritt, wie

[1]) Descudé, Ann. Chim. (7) 29, 486 (1903).
[2]) Wedekind u. Häusermann, a. a. O.
[3]) Kaufmann u. Fuchs, a. a. O.
[4]) Underwood u. Wakeman, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 388 (1930).

wir feststellten, bei 100° keine Spaltung des Äthers ein. Dem gegenüber wirkt das p-Toluolsulfosäurechlorid auf eine Lösung von sublimiertem Ferrichlorid in Äther schon bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich energisch ein. Es entweicht reichlich Chloräthyl und bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ließ sich der p-Toluolsulfosäure-äthylester in einer Ausbeute von 90% isolieren. Bei höherer Temperatur nimmt die Ausbeute an p-Toluolsulfosäure-äthylester ab, während die Menge an Äthylchlorid die theoretisch berechnete Ausbeute übersteigt. Gleichzeitig entsteht p-Toluolsulfosäure, die sich als unlösliches Eisensalz aus dem Reaktionsgemisch abscheidet. Das Eisen-3-chlorid wirkt also bei höherer Temperatur im Sinne folgender Gleichung auf den p-Toluolsulfosäure-äthylester ein:

$$CH_3.C_6H_4.SO_2OC_2H_5 + FeCl_3 = C_2H_5Cl + CH_3.C_6H_4SO_2O.FeCl_2.$$

In der Tat ließ sich der glatte Ablauf dieser Reaktion beim Erwärmen von p-Toluolsulfosäure-äthylester mit sublimiertem Eisen-3-chlorid feststellen.[1]) Ähnlich wirkt auch p-Toluolsulfochlorid auf den Äther in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein. Allerdings ließ sich in diesem Falle der p-Toluolsulfosäure-äthylester nicht isolieren, da eine Reaktion auf dem Wasserbad noch nicht eintrat, bei 115—120° aber das Aluminiumchlorid den entstandenen p-Toluolsulfosäure-äthylester sofort in der oben angegebenen Weise weiter veränderte. Als Reaktionsprodukte wurden daher in diesem Falle nur Äthylchlorid und p-Toluolsulfosäure erhalten. Das p-Toluolsulfochlorid war vollkommen verschwunden, ein Beweis dafür, daß die Reaktion in dem genannten Sinne verlaufen ist.

Mit Pikrylchlorid scheint eine Aufspaltung des Äthers nicht zu gelingen. Unter Verwendung von Chlorzink hatten schon Underwood und Wakeman[2]) ein negatives Ergebnis festgestellt. Ebensowenig gelang es uns, beim Erhitzen von Äther mit Pikrylchlorid in Gegenwart von Ferrichlorid bzw. Aluminiumchlorid auf 100° eine Ätherspaltung nachzuweisen.

---

[1]) Vgl. Hartmann u. Gattermann, Ber. **25**, III, 3531 (1892); Underwood u. Baril, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 395 (1930).

[2]) Underwood u. Wakeman, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 388 (1930).

Schlechter als die Säurechloride wirken im allgemeinen die Säureanhydride.[1])

Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie die Spaltungen mit Benzoylchlorid ausgeführt, d. h. es wurden $^4/_{10}$ Mol. Äther mit je $^1/_{10}$ Mol. Essigsäureanhydrid und dem betr. Metall- bzw. Nichtmetallhaloid 3 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung und Feuchtigkeitsausschluß erwärmt. Auch bei diesen Versuchen besteht die schon oben erwähnte Schwierigkeit, den entstandenen Essigester quantitativ von dem überschüssigen Äther zu trennen. Die angegebenen Ausbeuten können daher keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, sind aber, da die Aufarbeitung in völlig gleicher Weise stattfand, untereinander vergleichbar.

Tabelle II

Spaltung von Diäthyläther mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhaloiden

Versuch Nr.	Katalysator	Ausbeute an Essigsäure-äthylester in %
1	$SnCl_4$	36,93
2	$FeCl_3$	35,24
3	$TiCl_4$	26,7
4	$SbCl_5$	19,88
5	$AlCl_3$	17,0
6	$ZnCl_2$	2,84
7	$SbCl_3$	2,8
8	BF_3	0,57
9	BCl_3	Spuren

Die Spaltungen der Äther mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart der Metall- bzw. der Nichtmetallhalogenide werden dadurch kompliziert und wenig eindeutig, daß sich die meisten dieser Halogenide mit dem Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetylchlorid und gemischten Säureanhydriden z. T. mit großer Leichtigkeit umsetzen. So entsteht beispielsweise beim Zutropfen von Bortrichlorid zu Essigsäureanhydrid schon in der Kälte momentan Acetylchlorid und Pyroboracetat, entsprechend folgender Reaktionsgleichung:

$$5\,(CH_3CO)_2O + 2\,BCl_3 = 6\,CH_3COCl + (CH_3COO)_2B.O.B(OCOCH_3)_2.$$

[1]) Knoevenagel, Ann. Chem. **402**, 134 (1913); van Alphen, Rec. trav. chim. **49**, 494 (1930).

Ebenso erhält man bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Essigsäureanhydrid die Molekülverbindung von Antimonpentachlorid mit Acetylchlorid. Ähnliche Umsetzungen von Metall- und Nichtmetallchloriden mit Essigsäureanhydrid sind schon von Friedel und Ladenburg[1]) beim Siliciumtetrachlorid, sowie von Bertrand[2]) beim Titantetrachlorid, Antimontrichlorid und Zinntetrachlorid beobachtet worden. Es ist daher zweifelhaft, ob es sich bei den oben angegebenen Spaltungen des Äthers in allen Fällen um eine Spaltung mit Essigsäureanhydrid oder mit dem sekundär entstandenen Acetylchlorid handelt.

Während im allgemeinen die Spaltung des Äthers mit Essigsäureanhydrid erheblich schlechter verläuft als mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid, ist bei Verwendung von Borfluorid das Gegenteil der Fall. In Gegenwart von Borfluorid erfolgt die Spaltung des Äthers mit Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei Verwendung äquimolekularer Mengen von Äther, Borfluorid und Essigsäureanhydrid betrug die Ausbeute an Essigsäure-äthylester nach 15 Stunden bereits 14,8%, nach $16^1/_2$ Monaten wurden 71,64% Essigsäure-äthylester erhalten. Auch bei einem anderen, bei 100° durchgeführten Versuch zeigte sich die Überlegenheit des Essigsäureanhydrids gegenüber dem Acetylchlorid. Die Ausbeuten an Essigester betrugen bei zwei unter völlig gleichartigen Bedingungen ausgeführten Versuchen bei Verwendung von Acetylchlorid 22,7%, bei Verwendung von Essigsäureanhydrid 59,1%. Acetylfluorid entstand bei diesen Versuchen nicht oder nur in Spuren, ein Beweis dafür, daß es sich in diesem Falle tatsächlich um eine Spaltung des Äthers durch Essigsäureanhydrid handelt.

Weniger energisch als das Essigsäureanhydrid wirkt Bernsteinsäureanhydrid. In diesem Falle sind schon Temperaturen von 150—200° erforderlich, um eine Ätherspaltung herbeizuführen. Die Ausbeute an Bernsteinsäurediäthylester bei der Spaltung des Diäthyläthers mit Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid betrug bei 150° 58%, bei 200° 74,7%.

[1]) Friedel u. Ladenburg, Ann. Chim. (4) 27, 428 (1872).
[2]) Bertrand, Bull. Soc. chim. (2) 33, 252 (1880).

Mit Phthalsäureanhydrid verläuft die Spaltung des Äthers noch schwieriger als mit Bernsteinsäureanhydrid. Beim Erhitzen von Äther mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid ließ sich bei 150° noch keine Spaltung nachweisen, dagegen wurde bei 200° eine geringe Menge (5,6%) Phthalsäure-diäthylester isoliert.

Die Spaltung der Äther durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Katalysatoren vollzieht sich in dem beschriebenen Sinne nur bei den rein aliphatischen Äthern. Bei den gemischt aliphatisch-aromatischen oder bei den rein aromatischen Äthern erfolgt dagegen Kernkondensation, indem unter Abspaltung von Essigsäure bzw. Salzsäure in glatter Reaktion die Äther von Phenolketonen entstehen.[1])

Für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der vorstehend beschriebenen Ätherspaltungen durch organische Säurechloride und Säureanhydride ist es von Bedeutung, daß die katalytisch wirkenden Metall- und Nichtmetallhaloide mehr oder weniger leicht sowohl mit den Äthern als auch mit den Säurehalogeniden und Säureanhydriden Molekülverbindungen bilden. Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die wichtigsten Molekülverbindungen der Säurehalogenide und Säureanhydride mit den in Betracht kommenden Metall- und Nichtmetallhaloiden, wie sie teils in der Literatur beschrieben sind, teils von uns neu dargestellt wurden.

Molekülverbindungen der Säurehaloide

$MgBr_2$, $CH_3.CO.Cl$[2])	$AlCl_3$, $CH_3.CO.Cl$[3])	$TiCl_4$, $CH_3.CO.Cl$[7])
$MgBr_2$, $C_6H_5.CO.Cl$[2])	$AlCl_3$, $C_6H_5.CO.Cl$[4])	$TiCl_4$, $C_6H_5.CO.Cl$[8])
BF_3, $CH_3.CO.Cl$	$AlCl_3$, $C_6H_5.SO_2.Cl$[5])	$SbCl_5$, $CH_3.CO.Cl$
BCl_3, $CH_3.CO.Cl$	$FeCl_3$, $CH_3.CO.Cl$[6])	$SbCl_5$, $C_6H_5.CO.Cl$
	$FeCl_3$, $C_6H_5.CO.Cl$[6])	

[1]) Vgl. L. Gattermann u. R. Ehrhardt, Ber. **23**, 1199 (1890); Böeseken, Bull. Soc. chim. (3) **89**, 350 (1898); Underwood u. Wakeman, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 387 (1930) und andere.
[2]) B. Menschutkin, Chem. Zentralbl. **1906**, II, 1720.
[3]) Böeseken, Rec. trav. chim. **20**, 103 (1901).
[4]) B. Menschutkin, Chem. Zentralbl. **1911**, I, 481.
[5]) Kohler, Chem. Zentralbl. **1900**, II, 1261.
[6]) Böeseken, Rec. trav. chim. **22**, 315 (1903).
[7]) Bertrand, Bull. Soc. chim. (2) **33**, 403 (1880).
[8]) Bertrand, Bull. Soc. chim. (2) **34**, 631 (1881).

Molekülverbindungen der Säureanhydride

BF_3, $\begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!O$ $SnCl_4$, $2(CH_3CO)_2O$ [1] $2SbCl_5$, $3C_6H_4(CO)_2O$. [2]

Außer den angeführten analytisch festgelegten Verbindungen, hat man die Existenz von Molekülverbindungen der Metall- und Nichtmetallhaloide mit Säurehaloiden und Säureanhydriden noch in einigen anderen Fällen aus dem Auftreten von Niederschlägen oder mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden festgestellt. Diejenigen Metall- bzw. Nichtmetallhaloide, welche zur Bildung von Molekülverbindungen mit Äthern, Säureanhydriden und Säurechloriden nicht befähigt sind, wie z. B. Arsentrichlorid, Phosphortrichlorid, Siliciumtetrachlorid und Phosphorpentachlorid vermögen auch nicht als Katalysatoren bei der Spaltung der Äther durch Säurechloride und Säureanhydride zu wirken. Bei gleichartigen Verbindungen ein und desselben Elementes, nimmt bekanntlich die Fähigkeit zur Komplexbildung mit steigender Wertigkeit zu. So sind Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid viel ausgeprägtere Komplexbildner als Antimontrichlorid und Zinnchlorür. Im Zusammenhang damit besitzen Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid, wie ein Blick auf die Tab. I erkennen läßt, eine bedeutend größere katalytische Wirksamkeit wie das Antimontrichlorid und das Zinnchlorür.

Es kann danach nicht zweifelhaft sein, daß diese Molekülverbindungen der Metall- und Nichtmetallhaloide als Zwischenprodukte bei der Spaltung der Äther durch organische Säurechloride und Säureanhydride von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Unentschieden bleibt es zunächst, ob die Ätherate der Metallhaloide oder deren Molekülverbindungen mit den Säurechloriden bzw. Säureanhydriden bei diesen Spaltungen die wichtigste Rolle spielen. Eine Entscheidung dieser Frage gestatten die Beobachtungen, die wir bei den Ätherspaltungen in Gegenwart von Borfluorid gemacht haben.

Danach besteht eine weitgehende Parallele zwischen der Neigung der Säurechloride und Säureanhydride

[1] Aaron, Diss. Berlin 1903.
[2] Rosenheim u. Stellmann, Ber. **34**, 3381 (1901).

sich mit Borfluorid zu Molekülverbindungen zu vereinigen und ihrer Eigenschaft, die Äther in Gegenwart von Borfluorid zu spalten.

Essigsäureanhydrid absorbiert sehr energisch Borfluorid. Die hierbei zweifellos zunächst entstehende Borfluoridverbindung des Essigsäureanhydrids ist allerdings nicht zu fassen[1]), da sie, falls kein Äther zugegen ist, sofort in anderer, hier nicht näher zu erörternder Weise verändert wird. Bernsteinsäureanhydrid verbindet sich nur träge und nur bei tiefen Temperaturen mit Borfluorid. Die entstehende Molekülverbindung zerfällt schon bei Zimmertemperatur wieder vollständig in ihre Komponenten. Phthalsäureanhydrid vermag sich nicht mit Borfluorid zu einer Molekülverbindung zu vereinigen. Parallel mit dieser Neigung zur Komplexbildung geht die Fähigkeit dieser Säureanhydride zur Spaltung der Äther. Mit Essigsäureanhydrid tritt in Gegenwart von Borfluorid die Spaltung des Äthers schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, mit Bernsteinsäureanhydrid bei 150 bis 200°, während mit Phthalsäureanhydrid erst bei 200° eine ganz minimale Ätherspaltung nachweisbar ist.

Eine ähnliche Parallele zwischen der Neigung zur Komplexbildung und der Fähigkeit zur Ätherspaltung findet sich auch bei den Säurechloriden.

Das Acetylchlorid verbindet sich mit dem Borfluorid zu einer, allerdings nur bei tiefen Temperaturen beständigen Verbindung von der Zusammensetzung: $CH_3.CO.Cl, BF_3$, während beim Benzoylchlorid und p-Toluolsulfochlorid auch bei — 70° keine Neigung zur Vereinigung mit Borfluorid vorhanden ist. Dementsprechend wird der Äther in Gegenwart von Borfluorid durch Acetylchlorid — allerdings erst bei höheren Temperaturen — recht glatt gespalten. Dagegen erweist sich das Benzoylchlorid unter den gleichen Reaktionsbedingungen als nahezu wirkungslos; mit p-Toluolsulfochlorid und Borfluorid findet unter denselben Bedingungen keine Spaltung des Äthers statt.

---

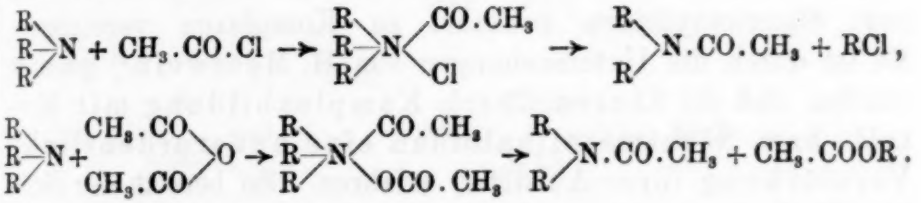
[1]) Die von Bowlus u. Nieuwland [Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 3838 (1931)] beschriebene Borfluoridverbindung des Essigsäureanhydrids ist in Wirklichkeit eine ganz andere Verbindung.

Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß den Molekülverbindungen der Säurechloride oder Säureanhydride mit den Metall- oder Nichtmetallhaloiden bei den Ätherspaltungen die ausschlaggebende Rolle zufällt.

In völlig eindeutiger Weise wird diese Schlußfolgerung durch folgenden Versuch bewiesen. Es wurde unter völlig gleichartigen Reaktionsbedingungen die Spaltung des Diäthyläthers mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid einmal unter Verwendung von überschüssigem Äther, das zweite Mal unter Verwendung von überschüssigem Essigsäureanhydrid durchgeführt. Handelte es sich um eine Spaltung des Borfluorid-Ätherats durch Essigsäureanhydrid, so müßte der Versuch mit überschüssigem Äther die günstigste Ausbeute an Essigsäureester liefern. Wird dagegen der Äther durch den Essigsäureanhydrid-Borfluoridkomplex gespalten, so war zu erwarten, daß bei Verwendung eines genügenden Ätherüberschusses keine, oder doch nur eine geringe Ätherspaltung eintreten würde, da unter diesen Bedingungen keine Dissoziation des Borfluorid-Ätherats eintritt, das Borfluorid also nicht an das Essigsäureanhydrid abgegeben wird. In diesem Falle mußte dagegen bei Verwendung eines Essigsäureanhydridüberschusses, welcher die Entstehung des Essigsäureanhydrid-Borfluorids begünstigt, eine glatte Ätherspaltung erwartet werden. Der Versuch verlief völlig eindeutig. Bei Verwendung eines Ätherüberschusses (5 Mol. Äther, 1 Mol. Borfluorid, 1 Mol. Essigsäureanhydrid) konnte die Entstehung von Essigsäureester nur gerade durch den Geruch nachgewiesen werden, während bei Verwendung eines Überschusses an Essigsäureanhydrid (2 Mol. Essigsäureanhydrid, 1 Mol. Äther, 1 Mol. Borfluorid) die Ausbeute an Essigester unter den gleichen Reaktionsbedingungen 71% betrug. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daß es sich bei diesen Ätherspaltungen um eine Wechselwirkung der Äther mit den Molekülverbindungen der Säureanhydride bzw. Säurechloride mit den Metall- bzw. Nichtmetallhaloiden handelt.

Zu einer einleuchtenden Auffassung von der Wirkungsweise der Metallhaloide bei den genannten Ätherspaltungen gelangt man auf Grund folgender Überlegungen: Es ist bekannt, daß die Leichtigkeit der Anlagerung von Halogenalkylen

an tertiäre Amine von den Chloralkylen über die Bromalkyle zu den Jodalkylen zunimmt, d. h. also entsprechend der Aziditätszunahme der zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren [Hantzsch[1])]. Es ist ferner von Tiffeneau und Führer[2]) gezeigt worden, daß die Spaltung der tertiären Amine durch Säurebromide viel leichter vor sich geht, als durch Säurechloride. Noch schwieriger erfolgt die Spaltung durch Säureanhydride. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß bei diesen Spaltungsreaktionen primär eine Anlagerung der Säurehaloide bzw. Säureanhydride an das tertiäre Amin erfolgt. In zweiter Phase tritt alsdann infolge der Tendenz der Ammoniumverbindungen in Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs überzugehen, eine Dissoziation dieser Anlagerungsprodukte in anderem Sinne ein, entsprechend dem folgenden Reaktionsschema:

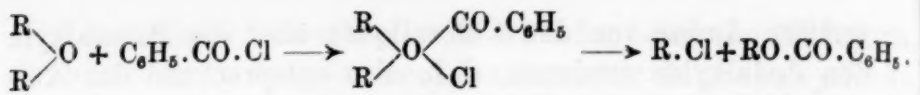


Anlagerungsverbindungen von Säurechloriden an tertiäre Amine sind von Freudenberg und Peters[3]), sowie von zahlreichen anderen Forschern dargestellt worden. Die überlegene Wirkung der Säurebromide gegenüber den Säurechloriden und Säureanhydriden wird man zweifellos mit der größeren Additionsfähigkeit der Säurebromide in Zusammenhang zu bringen haben.

Ein vollkommenes Gegenstück zu diesen Spaltungen der tertiären Amine bildet die besprochene Spaltung der Äther durch Säurehaloide und Säureanhydride in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhaloiden. Auch hier wird man primär eine Anlagerung der Säurehaloide bzw. Säureanhydride an die Äther unter Bildung von Oxoniumsalzen anzunehmen haben, welche in zweiter Phase in anderer Richtung wieder dissoziieren:

---

[1]) Ber. 58, 41 (1925).
[2]) M. Tiffeneau u. Führer, Bull. Soc. chim. (4), 15, 162 (1914).
[3]) Freudenberg u. Peters, Ber. 52, 1463 (1890).

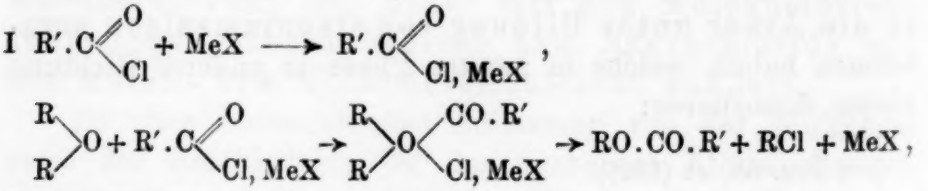


Entsprechend der geringeren Tendenz zur Bildung von Oxoniumsalzen gegenüber derjenigen von Amoniumsalzen, vermögen nur die Säurejodide und in geringem Umfange die Säurebromide eine Spaltung der Äther bei Abwesenheit von Katalysatoren zu bewirken. Das entspricht vollkommen der größeren Anlagerungsfähigkeit dieser Säurehaloide gegenüber den Säurechloriden und Säureanhydriden.

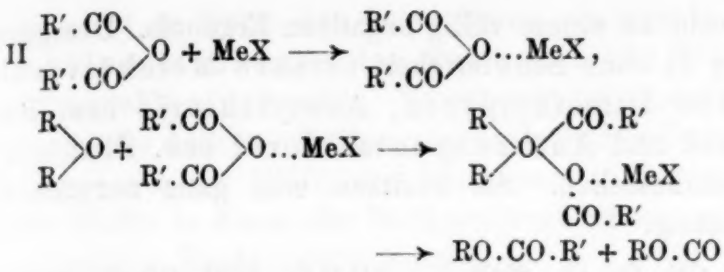
Anlagerungsverbindungen von Säurehaloiden an Äther sind bisher nicht bekannt geworden.

Die Wirkungsweise der Metall- und Nichtmetallhaloide bei der Ätherspaltung durch organische Säurechloride oder Säureanhydride wird man sich nun so vorzustellen haben, daß sich die Metall- und Nichtmetallhaloide mit den Säurehaloiden bzw. Säureanhydriden zunächst zu Komplexen vereinigen. Es ist durch die Untersuchungen von H. Meerwein[1]) gezeigt worden, daß die Säuren durch Komplexbildung mit Metall- bzw. Nichtmetallhaloiden eine außerordentliche Verstärkung ihrer Azidität erfahren. So besitzt die Borfluorid-Essigsäure etwa die Stärke der konz. Schwefelsäure. In analoger Weise werden die Säurechloride und Säureanhydride durch die Komplexbildung mit den Metall- oder Nichtmetallhaloiden zu Acylverbindungen sehr starker Säuren. Sie besitzen dann ebenso wie die Säurejodide die Fähigkeit sich unter Bildung von Oxoniumsalzen an die Äther zu addieren, und so, entsprechend der Dissoziationsneigung der Oxoniumsalze, eine Spaltung der Äther zu bewirken.

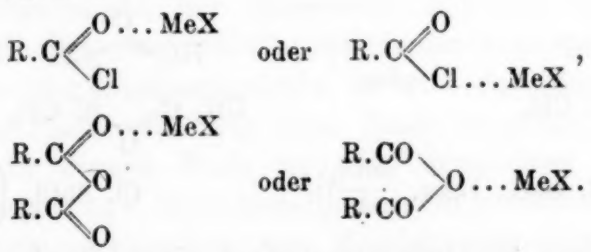
Durch das folgende Reaktionsschema wird diese Auffassung von der Wirkungsweise der Metallhalogenide gekennzeichnet:



[1]) Meerwein, Ann. Chem. **455**, 227–253 (1927).



Unentschieden — aber für den vorliegenden Fall ohne Bedeutung — bleibt die Frage, ob in den Molekülverbindungen der Säurechloride bzw. Säureanhydride das Metall- bzw. Nichtmetallhaloid an das Carbonylsauerstoffatom oder an das Halogenatom bzw. bei den Säureanhydriden an das Brückensauerstoffatom gebunden ist, entsprechend den folgenden Formulierungen:



Wir haben im Gegensatz zu P. Pfeiffer[1]), der letzteren Formulierung den Vorzug gegeben, weil durch diese Formeln besser zum Ausdruck gebracht wird, daß es sich bei diesen Molekülverbindungen um Acylderivate sehr starker komplexer Säuren handelt.

Versuche zur Darstellung der oben formulierten Komplexverbindungen aus den drei Komponenten: Äther, Säurehaloid bzw. Säureanhydrid und Metallhaloid schlugen bei den gewöhnlichen aliphatischen Äthern fehl. Beim Zusammengeben der drei Komponenten tritt stets sofort ein teilweiser Zerfall der Äther ein. Dagegen führten diese Versuche bei dem 2,6-Dimethylpyron, bei dem eine derartige sekundäre Aufspaltung nicht möglich ist, zum Ziel. Das Dimethylpyron hat, wie wir feststellten, nicht die Fähigkeit, sich mit Säureanhydriden oder Säurechloriden zu vereinigen. Insbesondere führten Versuche mit Benzoylchlorid und p-Nitro-

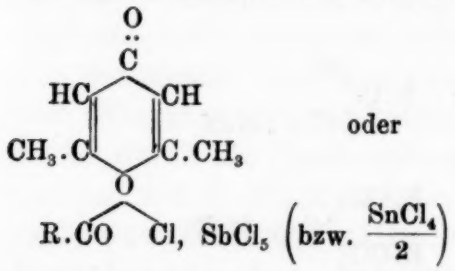
[1]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl. 1927, S. 104—105.

benzoylchlorid zu einem völlig negativen Ergebnis. Demgegenüber gelang es ohne Schwierigkeit ternäre Molekülverbindungen aus Dimethylpyron, Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid und Antimonpentachlorid bzw. Zinntetrachlorid darzustellen. Sie besitzen eine ganz normale Zusammensetzung:

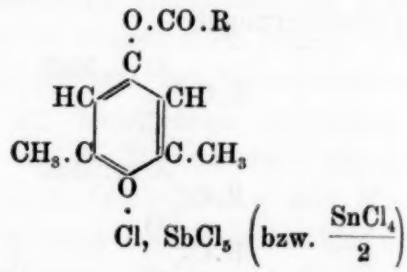
$C_7H_8O_2$, $CH_3.CO.Cl$, $SbCl_5$ $\quad$ $2C_7H_8O_2$, $2CH_3.CO.Cl$, $SnCl_4$

$C_7H_8O_2$, $C_6H_5.CO.Cl$, $SbCl_5$ $\quad$ $2C_7H_8O_2$, $2C_6H_5.CO.Cl$, $SnCl_4$.

Für diese Molekülverbindungen kommen, ebenso wie für die Säureadditionsprodukte des Dimethylpyrons, die folgenden beiden Formeln in Betracht, zwischen denen bisher noch keine Entscheidung getroffen werden konnte:



oder



Diese ternären Molekülverbindungen sind teilweise vorzüglich krystallisiert, auffallend beständig und kaum feuchtigkeitsempfindlich. Beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit Dioxan werden sie teilweise wieder in die Komponenten gespalten.

Durch die Darstellung dieser ternären Molekülverbindungen dürfte die oben wiedergegebene Auffassung von dem Reaktionsmechanismus der Ätherspaltung durch organische Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhaloiden als endgültig bewiesen anzusehen sein.

Die Spaltung der Äther durch Säurehalogenide und Säureanhydride erfolgt z. T. in Gegenwart katalytischer Mengen der betr. Metall- bzw. Nichtmetallhaloide. In anderen Fällen ist dagegen Anwendung molekularer Mengen des Metall- bzw. Nichtmetallhaloids zur Erzielung einer glatten Spaltung erforderlich. Dies ist darauf zurückzuführen, daß auch die entstehenden Säureester die Fähigkeit besitzen, sich mit den Metall- bzw. Nichtmetallhaloiden zu Komplexen zu vereinigen. Man erhält daher bei den Ätherspaltungen die Säureester

meist nicht in Form der freien Ester, sondern in Form von Molekülverbindungen der Ester mit den Metall- oder Nichtmetallhalogeniden. So entsteht beispielsweise bei der Spaltung des Äthers mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid nur die Hälfte des Essigesters in freier Form, die zweite Hälfte in Form der Borfluoridverbindung, entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O,\ BF_3 + \begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}\!\!>\!O = CH_3.COOC_2H_5 + CH_3.COOC_2H_5,\ BF_3$$

Ob man bei den Ätherspaltungen molekulare Mengen der Metall- oder Nichtmetallhaloide verwenden muß, oder ob man mit katalytischen Mengen derselben auskommt, ist danach lediglich eine Frage der Stabilität der Molekülverbindungen. Sind die Molekülverbindungen der Säureester mit den Metall- oder Nichtmetallhalogeniden stabiler als die der angewandten Säurehalogenide oder Säureanhydride, so wird das Metallhalogenid durch den Säureester aus dem Reaktionsgemisch endgültig entfernt. In diesem Falle ist die Verwendung molekularer Mengen Metall- bzw. Nichtmetallhalogenid erforderlich. Liegen die Stabilitätsverhältnisse der Molekülverbindungen dagegen zugunsten derjenigen der Säurehalogenide bzw. der Säureanhydride, so kommt man mit katalytischen Mengen Metall- bzw. Nichtmetallhalogenid aus.

Die folgende Tab. III gibt eine Übersicht, in welchen Fällen eine Spaltung in Gegenwart von katalytischen Mengen des angewandten Metall- oder Nichtmetallhalogenids gelingt. Angewandt wurden

5% beim Eisen-3-chlorid,
10% beim Antimon-5-chlorid, Antimon-3-chlorid, Borfluorid, Zinntetrachlorid und Zinkchlorid,

der für ein Molekül berechneten Menge Metall- bzw. Nichtmetallhalogenid; ein + Zeichen bedeutet, daß die Menge des erhaltenen Esters größer ist als der Menge des angewandten Metall- oder Nichtmetallhaloids entspricht. Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die erzielte Ausbeute an. Ein — Zeichen gibt an, daß entweder gar keine Spaltung stattfindet, oder daß die Menge des Esters geringer ist als der Menge des angewandten Metall- oder Nichtmetallhalogenids entspricht.

Tabelle III

Spaltung der Äther mit Säureanhydriden und Säurechloriden in Gegenwart von katalytischen Mengen Metall- bzw. Nichtmetallhalogenid

Haloid	$(CH_3CO)_2O$	$CH_3.CO.Cl$	$C_6H_5.CO.Cl$
$ZnCl_2$	nicht untersucht	+ (78 %)[1]	+ (60 %)[2]
$SbCl_5$	+ (31,8 %)	− 5,68 %	+ (43 %)
$SbCl_3$	− (2,3 %)	—	− (Spuren)
BF_3	+ (55 %)	− (Spuren)	—
$SnCl_4$	− (8,52 %)	+ (64 %)	+ (96 %)
$FeCl_3$	+ (11,4 %)[3]	nicht untersucht	nicht untersucht

Beschreibung der Versuche

Die nachstehend beschriebenen Ätherspaltungen werden so gegliedert, daß zuerst die Spaltungen mit Säureanhydriden, dann diejenigen mit Säurechloriden: Acetylchlorid, Benzoylchlorid, p-Toluolsulfosäurechlorid in Gegenwart der einzelnen Metall- und Nichtmetallhalogenide besprochen werden.

Bei der Bedeutung, welche die Molekülverbindungen der verwendeten Metall- und Nichtmetallhalogenide mit den Äthern, Säurechloriden und Säureanhydriden besitzen, und da bei den Versuchen häufig von den Molekülverbindungen ausgegangen wird, erscheint es zweckmäßig, den Ätherspaltungen eine kurze Beschreibung der neu dargestellten Molekülverbindungen voranzuschicken.[4])

Molekülverbindungen der Äther

Methyl-amyläther-Borfluorid, $\begin{matrix} CH_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\!\!>\!O$, BF_3, Siedepunkt$_{10}$ 54,8—55°, Schmp. — 41°.

Anisol-Borfluorid, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O$, BF_3, Schmp. — 12—13°, gibt beim Erwärmen das Borfluorid quantitativ ab.

---

[1]) Underwood u. Toone, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 393 (1930).

[2]) Underwood u. Wakeman, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 388 (1930).

[3]) Knoevenagel, Ann. Chem. **402**, 111 (1914).

[4]) Eine ausführliche Beschreibung der Verbindungen nebst analytischen Daten wird in der Dissertation von H. Maier-Hüser, Marburg 1932 gegeben.

Phenetol-Borfluorid, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O, BF_3$, flüssig, zerfällt quantitativ beim Erwärmen.

Diphenyläther verbindet sich nicht mit Borfluorid.

Diäthyläther-Antimonpentachlorid[1]), $(C_2H_5)_2O, SbCl_5$, farblose, prismatische Nadeln, Schmp. 91—92° u. Zers.

Dioxan-Antimonpentachlorid[2]), $C_4H_8O_2$, $2\,SbCl_5$, farblose, leicht zersetzliche Nadeln.

Dimethylpyron - Antimonpentachlorid, $C_7H_8O_2$, $SbCl_5$, farblose, stark lichtbrechende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, kann aus Chloroform umkrystallisiert werden.

Molekülverbindungen der Säureanhydride

Bernsteinsäureanhydrid-Borfluorid, $\begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!O, BF_3$

Beim Überleiten von Borfluorid über Bernsteinsäureanhydrid wird kein Borfluorid gebunden. Es wurde daher Borfluorid über Bernsteinsäureanhydrid durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert, und das überschüssige Borfluorid durch 12 stündiges Stehenlassen bei — 70° entfernt. Die Substanz quillt hierbei zu einer glasigen Masse auf. 2,5 g Bernsteinsäureanhydrid nahmen 1,68 g Borfluorid auf (berechnet für das Molverhältnis 1 : 1 = 1,69 g). Bei der Entnahme des Reaktionsgefäßes aus der Äther–Kohlendioxydmischung entweicht Borfluorid. Beim Überleiten eines trockenen Luftstromes über die Verbindung bei Zimmertemperatur wird mit der Zeit das gesamte Borfluorid abgegeben.

Molekülverbindungen der Säurechloride

Acetylchlorid-Borfluorid, $CH_3.CO.Cl, BF_3$

In 15,5 g Acetylchlorid wurde unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure 1 Stunde lang Borfluorid eingeleitet. Die Gewichts-

---

[1]) Vgl. Williams, Journ. chem. Soc., London 30, 463 (1876); Ber. 9, 1135 (1876).

[2]) R. Boy, Diss. Bonn 1931, hat vergeblich versucht, diese Molekülverbindung darzustellen.

zunahme betrug 13,0 g (berechnet für eine Mol. Borfluorid 13,7 g). Das Reaktionsprodukt stellt eine weiße, grob krystalline Substanz dar. Bei der Herausnahme des Gefäßes aus dem Kühlbad schmilzt die Substanz bei etwa — 70°. Bei Zimmertemperatur wird das Borfluorid fast quantitativ wieder abgegeben.

Acetylchlorid-Bortrichlorid, $CH_3.CO.Cl$, BCl_3

In 2 g Acetylchlorid werden unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure 3 g dampfförmiges Bortrichlorid eingeleitet. Die Molekülverbindung scheidet sich in Form langer Krystallnadeln ab. Bei der Herausnahme aus dem Kühlbad schmelzen die Krystalle bei — 60 bis — 70°; bei Zimmertemperatur wird das Bortrichlorid wieder vollständig abgegeben.

Acetylchlorid-Antimonpentachlorid, $CH_3.CO.Cl$, $SbCl_5$

Zu einer Auflösung von Antimonpentachlorid in der fünffachen Menge Tetrachlorkohlenstoff, die sich in einem mit Filtrationseinrichtung versehenen Schlenkschen Rohr befindet, fügt man unter Kühlung und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß Acetylchlorid hinzu, bis sich der sofort ausfallende krystalline Niederschlag nicht mehr vermehrt. Man saugt ab, wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff nach und bringt die Substanz in einen Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Ätzkali. Die Substanz ist äußerst zersetzlich und zerfließt auch über Phosphorpentoxyd im Laufe weniger Stunden. Die Substanz wurde daher $^1/_2$ Stunde nach der Darstellung analysiert. Zur Antimonbestimmung wird die Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst und das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Zur Chlorbestimmung wird die Substanz durch Erhitzen mit 10 ccm Seignettesalzlösung zersetzt, mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitrat gefällt.

0,1771 g Subst.: 0,078 g Sb_2S_3. — 0,2267 g Subst.: 0,5048 g AgCl.

$CH_3.CO.Cl$, $SbCl_5$	Ber. Sb 32,25	Cl 56,41
	Gef. „ 31,58	„ 55,08

Die gleiche Verbindung erhält man auch bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Essigsäureanhydrid.

Benzoylchlorid-Antimonpentachlorid, $C_6H_5.CO.Cl$, $SbCl_5$

Die Molekülverbindung zwischen Antimonpentachlorid und Benzoylchlorid ist bereits von Rosenhein und Stellmann[1]) dargestellt worden. Sie fanden für die Molekülverbindung die Zusammensetzung $3C_6H_5.CO.Cl$, $2SbCl_5$. Nach unseren Versuchen ist die Zusammensetzung $C_6H_5.CO.Cl$, $SbCl_5$. Die Darstellung der Molekülverbindung erfolgte in der zur Gewinnung der Antimonpentachlorid-Acetylchloridverbindung beschriebenen Weise. Die Verbindung bildet farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich sind.

Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz wieder mit Salzsäure zersetzt und das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure nach Carius im Rohr zerstört und das Silberchlorid durch Auswaschen mit Ammoniak von der Antimonsäure getrennt.[2]) Im Filtrat wurde das Silberchlorid mit Salpetersäure wieder gefällt und gravimetrisch bestimmt.

0,5773 g Subst.: 0,2257 g Sb_2S_4. — 0,0612 g Subst.: 0,1175 g AgCl.

C_6H_5COCl, $SbCl_5$	Ber. Sb	27,71	Cl 48,46
$3C_6H_5COCl$, $2SbCl_5$	„ „	23,88	„ 45,18
	Gef. „	28,03	„ 47,5

Ternäre Molekülverbindungen[3])

Dimethylpyron-Benzoylchlorid-Antimonpentachlorid, $C_7H_8O_2$, $C_6H_5.CO.Cl$, $SbCl_5$

Zu einer Lösung von 1,96 g Dimethylpyron in 10 ccm Chloroform fügt man unter Kühlung 4,5 g Antimonpentachlorid in 15 ccm Chloroform, wobei sich die Molekülverbindung Dimethylpyron-Antimonpentachlorid in Form großer Krystallnadeln abscheidet. Dann gibt man eine Auflösung von 2,1 g Benzoylchlorid in 10 ccm Chloroform hinzu. Hierbei lösen sich die Krystalle teilweise auf und es fällt die ternäre Molekülverbindung als fein krystallinisches Pulver aus. Zur voll-

[1]) Ber. **34**, 3380 (1901). [2]) Wieland, Ber. **40**, 4277 (1907).

[3]) Diese Verbindungen wurden größtenteils von Herrn Dr. Burneleit dargestellt.

ständigen Umwandlung des Dimethylpyron-Antimonpentachlorids wird das Reaktionsprodukt noch 4 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wobei die großen Krystallnadeln vollständig verschwinden. Hierauf wird abgesogen und mit Chloroform und Äther gewaschen. Aus Benzoylchlorid erhält man die Verbindung in Form großer, lanzettförmiger Krystalle; Schmp. 175° unter Zersetzung. Die Verbindung ist nicht feuchtigkeitsempfindlich und wird beim Kochen mit Wasser nur äußerst langsam zersetzt. Beim Erhitzen für sich zerfällt sie unter Abspaltung von Benzoylchlorid, ebenso tritt beim Erwärmen mit Dioxan der Geruch nach Benzoylchlorid auf. Mit konz. Barytwasser gekocht, scheidet sich das gelbe Bariumsalz vom Diacetylaceton[1]) ab. Um nachzuweisen, daß in der Molekülverbindung das Dimethylpyron unverändert enthalten ist, wurde in die alkoholische Suspension der Verbindung erst in der Kälte, dann in der Siedehitze Schwefelwasserstoff eingeleitet, vom Schwefelantimon abfiltriert und das alkoholische Filtrat eingedampft. Nach Zugabe von Wasser wird der sich abscheidende Benzoesäureester mit Äther aufgenommen, und aus der wäßrigen Lösung das Dimethylpyron mit Kaliumcarbonat abgeschieden. Der erhaltene Benzoesäureäthylester zeigte den Sdp. 210°, das Dimethylpyron nach dem Sublimieren im Vakuum den Schmp. 132°.

Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz durch Kochen mit Salzsäure zersetzt, und das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz nach Carius mit Salpetersäure zerstört und das Chlor mit Silbernitrat gefällt.

0,1370 g Subst.: 0,0413 g Sb_2S_3. — 0,2440 g Subst.: 0,3850 g AgCl.

$C_7H_8O_2$, C_6H_5COCl, $SbCl_5$	Ber. Sb 21,61	Cl 37,79
	Gef. „ 21,62	„ 39,04

Dimethylpyron - Acetylchlorid - Antimonpentachlorid, $C_7H_8O_2$, $CH_3.CO.Cl$, $SbCl_5$

Zu der aus 1,24 g Dimethylpyron und 2,98 g Antimonpentachlorid in je 5 ccm Chloroform dargestellten Molekül-

[1]) Feist, Ann. Chem. 257, 276 (1890).

verbindung fügt man 0,78 g Acetylchlorid hinzu und schüttelt 3 Stunden auf der Maschine. Man saugt ab, wäscht mit Chloroform und krystallisiert aus Acetylchlorid unter Zusatz von Petroläther um. Farblose Prismen, die sich beim Erhitzen für sich oder mit Dioxan unter Abspaltung von Acetylchlorid zersetzen.

0,5521 g Subst.: 0,1872 g Sb_2S_3.

$C_7H_8O_2$, $CH_3.CO.Cl$, $SbCl_5$ Ber. Sb 24,29 Gef. Sb 24,31

Dimethylpyron-Benzoylchlorid-Zinntetrachlorid, $2C_7H_8O_2$, $2C_6H_5.CO.Cl$, $SnCl_4$

Zu einer Lösung von 2,6 g Zinntetrachlorid und 2,82 g Benzoylchlorid in 10 ccm Chloroform fügt man eine Lösung von 2,48 g Dimethylpyron in 5 ccm Chloroform hinzu. Die Molekülverbindung scheidet sich allmählich ab. Sie ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und konnte daher nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden.

Die Analyse erfolgte in der bei der Antimonverbindung angegebenen Weise. Das gefällte Zinnsulfid wurde verglüht und als SnO_2 gewogen.

0,3791 g Subst.: 0,4329 g AgCl. — 0,2608 g Subst.: 0,0530 g SnO_2.

$2C_7H_8O_2$, $2C_6H_5.CO.Cl$, $SnCl_4$ Ber. Sn 15,04 Cl 26,98
Gef. „ 16,01 „ 28,26

Dimethylpyron-Acetylchlorid-Zinntetrachlorid, $2C_7H_8O_2$, $2CH_3.CO.Cl$, $SnCl_4$

Angewandt wurden 2,48 g Dimethylpyron, 2,6 g Zinntetrachlorid und 1,57 g Acetylchlorid. Die Darstellung erfolgte in der vorstehend beschriebenen Weise. Die ternäre Molekülverbindung scheidet sich sofort als weißes, in allen organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver ab.

0,7723 g Subst.: 0,1767 g SnO_2. — 0,7723 g Subst.: 0,9937 g AgCl.

$2C_7H_8O_2$, $2CH_3.CO.Cl$, $SnCl_4$ Ber. Sn 17,84 Cl 32,02
Gef. „ 18,02 „ 31,83

Spaltung der Äther in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhalogeniden

a) Unter Verwendung von Säureanhydriden

Um die Wirksamkeit der einzelnen Katalysatoren zu vergleichen, wurde zunächst eine Versuchsreihe unter völlig gleich-

artigen Bedingungen durchgeführt. Es wurden zu einer Mischung von $^4/_{10}$ Mol. Äther (41,5 ccm) und $^1/_{10}$ Mol. Essigsäureanhydrid (10,2 g) unter Kühlung $^1/_{10}$ Mol. des betreffenden Metall- oder Nichtmetallhaloids hinzugefügt, und das Reaktionsgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Bei dem mit Borfluorid durchgeführten Versuch wurde von fertigem Ätherat ausgegangen, bei dem Versuch mit Antimonpentachlorid mußte zunächst das Antimonpentachlorid-Ätherat durch sehr langsames Zutropfen von Antimonpentachlorid zum Äther unter sorgfältiger Kühlung hergestellt werden, ehe das Essigsäureanhydrid hinzugesetzt wird. Die Aufarbeitung erfolgte in der Weise, daß das Reaktionsgemisch unter sorgfältiger Kühlung mit Eis–Kochsalz vorsichtig mit Eis zersetzt wurde. Bei dem mit Antimonpentachlorid, Antimontrichlorid, Zinntetrachlorid und Titantetrachlorid durchgeführten Versuchen wurde alsdann bis zur Auflösung der betreffenden Oxyde Seignettesalzlösung zugesetzt. Bei dem mit Borfluorid durchgeführten Versuch fügte man zur Bindung des Borfluorids eine konz. Lösung von Ammoniumfluorid hinzu. Dann wird die ätherische Schicht abgetrennt, die wäßrige Lösung noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser und gesättigter Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wird mit Hilfe einer hohen Widmer-Kolonne zunächst der Äther abdestilliert und aus dem Rückstand mit Hilfe einer kleinen Widmer-Kolonne der Essigester herausfraktioniert. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Tab. II des theoretischen Teils bereits wiedergegeben.

Eine zweite Versuchsreihe umfaßt Versuche, die Ätherspaltungen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen der Metall- und Nichtmetallhaloide durchzuführen. Angewandt wurden bei diesen Versuchen $^4/_{10}$ Mol. Äther, $^1/_{10}$ Mol. Essigsäureanhydrid und $^1/_{100}$ Mol. des betreffenden Metall- bzw. Nichtmetallhalogenids. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden am Rückflußkühler und unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte in der oben angegebenen Weise, die Ergebnisse sind in der Tab. III, Spalte 1, im theoretischen Teil wiedergegeben.

Außer diesen vergleichenden Versuchsreihen wurden eine

große Zahl von Ätherspaltungen mit Säureanhydriden in Gegenwart der verschiedenen Metall- und Nichtmetallhalogenide durchgeführt, teils um die unter günstigsten Bedingungen erzielbaren maximalen Ausbeuten festzustellen, teils zum Vergleich der Wirksamkeit der verschiedenen Säureanhydride untereinander. Von diesen überaus zahlreichen Versuchen soll nachstehend nur eine kleine Anzahl mitgeteilt werden.

Spaltungen von Äther mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid

1. Der Versuch soll zeigen, daß bei der Spaltung von Äther mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid, Essigester und Borfluorid–Essigester entstehen. 20 g Borfluorid–Ätherat werden mit 14,4 g Essigsäureanhydrid vermischt und sofort der Destillation unterworfen. Bei einer Ölbadtemperatur von 100—150° destillieren zwischen 67 und 82° Innentemperatur 8,35 g Essigsäureäthylester über, entsprechend 67,3% der Theorie. Der Vorlauf enthält geringe Mengen Acetylfluorid. Der Rückstand wird nunmehr der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei unter 23 mm Druck bei 55° 17,2 g Borfluorid-essigester[1]) übergehen. Derselbe erstarrt bei Zimmertemperatur zu den charakteristischen Krystallen, Schmp. +12,5°. Bei der Zerlegung mit Ammoniumfluoridlösung wurden 9,7 g Essigsäure-äthylester erhalten. Die Gesamtausbeute an Essigsäure-äthylester betrug danach bei diesem Versuch 58,0% der Theorie.

2. Die folgenden Versuche geben ein Bild von den unter verschiedenen Bedingungen bei der Spaltung von Äther mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid erzielbaren Ausbeuten.

Nach Beendigung des Versuches wurde das Reaktionsgemisch mit 15 ccm gesättigter Ammoniumfluoridlösung unter Eiskühlung zersetzt, die Lösung dreimal mit Dekalin ausgeschüttelt, das Dekalin mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Von

[1]) Der Borfluorid–Essigester ist inzwischen auch von H. Bowlus u. J. A. Nieuwland [Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 3835 (1931)] beschrieben worden.

dem Dekalin konnte der entstandene Essigester leicht durch Destillation getrennt werden.

a) 7,1 g Borfluorid-Ätherat ($^1/_{20}$ Mol.) und 5,1 g Essigsäureanhydrid ($^1/_{20}$ Mol.) lieferten bei der Aufarbeitung nach 15stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur 1,3 g Essigester vom Sdp. 77°, entsprechend 14,8% der Theorie.

b) 10,2 g Borfluorid-Ätherat (1 Mol.) und 7,8 g (1 Mol.) Essigsäureanhydrid gaben nach $16^1/_2$ Monate langem Aufbewahren bei Zimmertemperatur im zugeschmolzenen Rohr 9,7 g Essigester vom Sdp. 76,5—77°, entsprechend 76,5% der Theorie.

c) Je $^1/_{20}$ Mol. Borfluorid-Ätherat und Essigsäureanhydrid wurden 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Erhalten 5,2 g Essigsäure-äthylester = 59,2% der Theorie.

d) Je $^1/_{10}$ Mol. Borfluorid-Ätherat und Essigsäureanhydrid wurden 24 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Erhalten wurden 9,3 g Essigester vom Sdp. 76—76,6° = 52,84% der Theorie.

3. Um zu zeigen, daß bei den Ätherspaltungen das Borfluorid–Essigsäureanhydrid und nicht das Borfluorid-Ätherat die Hauptrolle spielt, wurde bei folgenden Versuchen das eine Mal ein Überschuß von Äther, das andere Mal ein solcher von Essigsäureanhydrid angewandt.

a) 29,6 g Äther ($^4/_{10}$ Mol.), 14,2 g Borfluorid-Ätherat ($^1/_{10}$ Mol.) und 10,2 g Essigsäureanhydrid ($^1/_{10}$ Mol.) werden 5 Stunden auf 55° erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Ammoniumfluoridlösung und Abdestillieren des Äthers wurden nur Spuren von Essigester erhalten.

b) 14,2 g Borfluorid-Ätherat ($^1/_{10}$ Mol.) und 20,4 g Essigsäureanhydrid ($^2/_{10}$ Mol.) wurden 5 Stunden auf 55° erwärmt. Bei der Aufarbeitung wurden 12,5 g Essigester = 71% der Theorie erhalten.

4. Spaltung von Äther mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen Borfluorid.

7,4 g Äther ($^1/_{10}$ Mol.) wurden mit 11,2 g Essigsäureanhydrid ($^1/_{10}$ Mol.) und 1,4 g Borfluorid-Ätherat ($^1/_{100}$ Mol.) 15 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Erhalten: 10,6 g Essigester, entsprechend 55% der Theorie.

Bei einem analog durchgeführten Versuch, bei dem das Reaktionsgemisch 13 Stunden auf 120° erhitzt wurde, wurden

11,4 g Essigsäureäthylester entsprechend 59,1% der Theorie erhalten.

Spaltung von Äther mit Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid

Bei den folgenden Versuchen wurden 5 g Bernsteinsäureanhydrid ($^1/_{20}$ Mol.) mit 7,1 g Borfluorid-Ätherat ($^1/_{20}$ Mol.) im Ölbad unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 15 ccm gesättigter Ammoniumfluoridlösung unter Eiskühlung zersetzt, ausgeäthert, die ätherische Schicht abgetrennt, filtriert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der entstandene Bernsteinsäure-diäthylester durch Destillation abgetrennt. Die unter verschiedenen Reaktionsbedingungen entstandenen Mengen Bernsteinsäure-diäthylester sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

Vers.-Nr.	Dauer des Erhitzens	Temp.	Ausbeute in %
1	10 Min.	110°	0
2	$^1/_2$ Stde.	150	13,8
3	23 Stdn.	150	58,0
4	1 Stde.	200	74,7

b) Spaltung der Äther in Gegenwart von Metall- oder Nichtmetallhaloiden unter Verwendung von Acetylchlorid

Die in der Tab. III, Spalte 2 angegebenen Spaltungen des Äthers mit Acetylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen der Metall- und Nichtmetallhalogenide, wurden in der gleichen Weise, wie bei den Versuchen mit Essigsäureanhydrid beschrieben, ausgeführt.

Spaltung von Äther mit Acetylchlorid in Gegenwart von Borfluorid

Angewandt $^1/_{20}$ Mol. Borfluorid-Ätherat (7,1 g) und $^1/_{20}$ Mol. Acetylchlorid (3,9 g).

Der Einfluß verschieden langer Erhitzungsdauer sowie der Temperatur auf die Ausbeute ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung.

Vers.-Nr.	Dauer des Erhitzens	Temp.	Ausbeute in %
1	2 Stdn.	Wasserbad	22,7
2	4 „	„	31,7
3	23 „	120°	22,3

Die Aufarbeitung der Versuche erfolgte in der beim Essigsäureanhydrid angegebenen Weise. Bei dem Versuch Nr. 3 entstand nebenher Acetylfluorid. Bei einem besonderen Versuch, in dem das Gemisch der Komponenten $12^1/_2$ Stunden auf 150° im Rohr erhitzt wurde, wurde das neben dem Essigester entstehende Chloräthyl isoliert. Es wurden 1,2 ccm Chloräthyl = 1,1 g vom Sdp. 12,5—13,3° erhalten, entsprechend 34,5% der Theorie. Auch in diesem Falle war nebenher Acetylfluorid entstanden.

Glatter verläuft die Spaltung des Äthers bei Verwendung eines Überschusses an Acetylchlorid.

a) $^1/_{20}$ Mol. Borfluorid-Ätherat (7,1 g) und $^1/_{10}$ Mol. Acetylchlorid (7,8 g) wurden 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das in üblicher Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt lieferte 2,4 g Essigsäure-äthylester vom Sdp. 76,2—76,5°, entsprechend 54,5% der Theorie.

b) $^1/_{10}$ Mol. Borfluorid-Ätherat (14,4 g) und $^1/_5$ Mol. Acetylchlorid (15,6 g) wurden 6 Stunden am Rückflußkühler im Ölbad auf 110—115° erhitzt. Das entweichende Chloräthyl wurde kondensiert. Erhalten 2 ccm.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden 6 g Essigester vom Sdp. 77° erhalten, entsprechend 68,1% der Theorie.

Spaltung von Äther mit Acetylchlorid in Gegenwart von Antimonpentachlorid

Zu einer Lösung von 15 g Antimonpentachlorid ($^1/_{20}$ Mol.) in 40 ccm Chlorbenzol läßt man unter guter Kühlung eine Auflösung von 3,8 g Äther ($^1/_{20}$ Mol.) in 40 ccm Chlorbenzol langsam hinzutropfen. Das Antimonpentachlorid-Ätherat fällt krystallinisch aus. Dann gibt man 8 g Acetylchlorid ($^1/_{10}$ Mol.) in 10 ccm Chlorbenzol tropfenweise hinzu, wobei das Ätherat mit dunkel braunroter Farbe in Lösung geht. Beim Erwärmen

auf dem Wasserbad entweicht Chloräthyl. Dasselbe wurde mit Äther–Kohlensäure kondensiert. Erhalten 2,21 g = 34,53 % der Theorie. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis zersetzt und mit Wasserdampf destilliert, die Chlorbenzollösung abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation gewinnt man 2,9 g Essigester vom Sdp. 77—78° = 32,96 % der Theorie.

Spaltung von Äther mit Acetylchlorid in Gegenwart von Antimontrichlorid

22,6 g Antimontrichlorid ($^1/_{10}$ Mol.) werden in 3,8 g Äther ($^1/_{20}$ Mol.) durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Nach dem Abkühlen fügt man 4 g Acetylchlorid hinzu und erwärmt das Reaktionsgemisch 1 Stunde auf dem Wasserbad. Der Geruch nach Acetylchlorid ist jetzt verschwunden. Bei der in der üblichen Weise vorgenommenen Aufarbeitung wurden 1,7 g Essigsäure-äthylester vom Sdp. 77—80° erhalten, entsprechend 38,6 % der Theorie.

Spaltung von Äther mit Acetylchlorid in Gegenwart von Zinntetrachlorid

Zu 20,4 g Zinntetrachlorid-Ätherat fügt man 16 g Acetylchlorid. Die Reaktion setzt bereits bei Zimmertemperatur unter Entwicklung von Chloräthyl ein. Dasselbe wurde in einer Tiefkühlvorlage kondensiert und durch Waschen mit Natriumbicarbonatlösung von mitgerissenem Acetylchlorid befreit. Erhalten wurden 2,95 g Chloräthyl = 64,1 % der Theorie. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis zersetzt, mit Wasserdampf destilliert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Da eine quantitative Trennung des Äthers von dem entstandenen Essigester nicht gelang, wurde der Essigester durch Verseifung bestimmt. Ermittelt wurden 4,03 g Essigester entsprechend 45,7 % der Theorie.

c) Spaltung von Äther in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhaloiden unter Verwendung von Benzoylchlorid

Die in der Tab. I wiedergegebenen vergleichenden Spaltungen des Diäthyläthers mit Benzoylchlorid wurden unter Verwendung von 29,6 g Äther ($^4/_{10}$ Mol.), 14 g Benzoylchlorid

($^1/_{10}$ Mol.) und $^1/_{10}$ Mol. des betreffenden Metall- oder Nichtmetallhaloids ausgeführt. Im allgemeinen wurde das Benzoylchlorid mit dem Äther vermischt, und das Haloid unter Kühlung hinzugegeben. Hierbei tritt bei Verwendung von Antimonpentachlorid, Zinntetrachlorid, Titantetrachlorid und Zirkontetrachlorid bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Reaktion unter Aufsieden der Flüssigkeit und Entwicklung von Chloräthyl ein. Ohne Rücksicht auf diese bereits schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretenden Spaltungen, wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Im Verlauf der Reaktion scheidet sich in einzelnen Fällen so beim Antimonpentachlorid, Zinntetrachlorid, Zirkontetrachlorid und Titantetrachlorid eine Molekülverbindung dieser Chloride mit Benzoesäure-ester in krystallinischer Form ab. Diese Krystallabscheidungen sind beim Zinntetrachlorid weiß, beim Titantetrachlorid dunkelorange und beim Antimonpentachlorid und Zirkontetrachlorid braun gefärbt. Unbeschadet um derartige Abscheidungen wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann unter Kühlung mit Eis–Kochsalzmischung durch Zugabe von Eis zersetzt. Die überschüssige Säure wird durch Zugabe von verdünnter Natronlauge abgestumpft. Bei den Versuchen mit Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid wurde alkalische Seignettesalzlösung verwendet. Falls hierbei ein unlöslicher Rückstand blieb, wie beim Siliciumtetrachlorid und Zirkontetrachlorid, wurde derselbe durch einen Glassintertiegel abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Das zersetzte Reaktionsprodukt wird dreimal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zur Zerstörung des Benzoylchlorids mit eiskaltem, verdünntem Ammoniak durchgeschüttelt, bis kein Geruch nach Benzoylchlorid mehr wahrzunehmen ist. Hierauf wird mit Wasser und gesättigter Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Benzoesäure-äthylester im Vakuum destilliert.

Bei dem in der Tab. III, Spalte 3 angegebenen Versuchen zur Spaltung des Äthers mit Benzoylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen Metall- oder Nichtmetallhalogenid, wurden $^4/_{10}$ Mol. Äther, $^1/_{10}$ Mol. Benzoylchlorid und $^1/_{100}$ Mol. des betreffenden Halogenids 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wurde in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet.

Spaltung von Äther mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Zinntetrachlorid

1. Mit dem am günstigsten wirkenden Zinntetrachlorid wurde ein größerer Versuch durchgeführt. Angewandt wurden: 25 g Äther, 28 g Benzoylchlorid, 6,5 g Zinntetrachlorid. Zu dem Gemisch von Äther und Benzoylchlorid, das sich in einem Kölbchen mit aufgesetztem Rückflußkühler befindet, läßt man innerhalb $1^1/_2$ Stunden unter Erwärmung auf dem Wasserbad das Zinntetrachlorid hinzutropfen. Benzoylchlorid ist jetzt durch den Geruch nicht mehr nachzuweisen. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in der oben angegebenen Weise wurden 28,7 g Benzoesäure-äthylester vom Sdp. 206° erhalten, entsprechend 96% der Theorie.

2. Bei dem folgenden Versuch wurde das bei der Reaktion auftretende Chloräthyl isoliert. Angewandt wurden: $^1/_{10}$ Mol. Äther, $^1/_{10}$ Mol. Benzoylchlorid und $^1/_{20}$ Mol. Zinntetrachlorid. Das Reaktionsgemisch wird $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, das entweichende Chloräthyl wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen, hierauf mit konz. Schwefelsäure getrocknet und in einer Äther–Kohlensäuremischung kondensiert. Nach nochmaliger Destillation wurden 2,86 g Chloräthyl vom Sdp. 13—15° erhalten, entsprechend 44,6% der Theorie. Die Aufarbeitung des Rückstandes lieferte 12,0 g Benzoesäureester = 80% der Theorie.

Spaltung von Äther mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Antimonpentachlorid

Zu einer Lösung von $^1/_{10}$ Mol. Antimonpentachlorid in 100 ccm Chloroform, läßt man unter Rühren und Kühlung $^1/_{10}$ Mol. Äther in 40 ccm Chloroform gelöst hinzutropfen, wobei sich das Antimonpentachlorid–Ätherat in krystallinischer Form abscheidet. Dann gibt man eine Auflösung von 14 g Benzoylchlorid in 10 ccm Chloroform hinzu. Unter Selbsterwärmung und Auflösung der Krystalle färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelorange. Man erwärmt $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad und kondensiert das entweichende Chloräthyl mit Äther–Kohlen-

säure. Durch mehrfache Destillation gewinnt man 4,6 g Chloräthyl vom Sdp. 13—18°, entsprechend 71,7% der Theorie. Das Reaktionsgemisch lieferte bei der Aufarbeitung 13 g Benzoesäure-äthylester = 86,7% der Theorie.

Die Ätherspaltung mit Benzoylchlorid und Antimonpentachlorid verläuft bereits in der Kälte. Bei einem wie oben ausgeführten Versuch, bei dem das Reaktionsgemisch nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur aufgearbeitet wurde, wurden 13,4 g Benzoesäureester = 89,3% der Theorie erhalten.

d) Spaltung der Äther mit p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Ferrichlorid

Zu einem Gemisch von 5 g p-Toluolsulfosäurechlorid und 4 g sublimiertem Ferrichlorid fügt man 4 g Äther unter Eis–Kochsalzkühlung hinzu. Die entstehende dunkelbraune Lösung läßt man 26 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und zersetzt hierauf das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Eis. Der sich abscheidende p-Toluolsulfosäure-äthylester wird abgesogen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Erhalten wurden 4,5 g p-Toluolsulfosäure-äthylester vom Schmp. 30—32°. Durch Krystallisation aus einer Mischung von Äther und Ligroin wird der Ester gereinigt, Schmp. 32—33°, entsprechend der Literaturangabe. Die Ausbeute entspricht 90% der Theorie.

Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich durch Zusatz von Kochsalz kein toluolsulfosaures Natrium ab.

Erwärmt man die bei der Zugabe von Äther zu der Mischung von p-Toluolsulfochlorid und Ferrichlorid entstehende braune Lösung, so scheidet sich ein rostbrauner Niederschlag aus, welcher aus dem Eisensalz der p-Toluolsulfosäure besteht. Gleichzeitig entweicht Chloräthyl. Mit zunehmender Erhitzungsdauer und steigender Temperatur nimmt die Ausbeute an p-Toluolsulfosäure-ester ab, diejenige an Chloräthyl zu. Aus der wäßrigen Lösung, welche man nach Zersetzen des Reaktionsproduktes und Abtrennung des p-Toluolsulfosäure-äthylesters erhält, scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz eine zunehmende Menge von toluolsulfosaurem Natrium ab.

Über diese Verhältnisse unterrichtet die folgende Zusammenstellung. Die angewandten Mengen an Reaktionskomponenten entsprechen den oben angegebenen:

Temp.	Dauer des Erhitzens	Chloräthyl in %	p-Toluolsulfosäure-ester in %
55°	3 Stdn.	75	46
100	1 „	118	10
120	3 „	—	0

Wie schon im theoretischen Teil auseinandergesetzt, beruht das Verschwinden des Toluolsulfosäure-äthylesters bei steigender Reaktionstemperatur auf einer Umsetzung des Esters mit dem Ferrichlorid gemäß folgender Reaktionsgleichung:

$$CH_3.C_6H_4SO_2OC_2H_5 + FeCl_3 = C_2H_5Cl + CH_3C_6H_4SO_2O.FeCl_2.$$

Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich aus folgendem Versuch:

Einwirkung von Ferrichlorid auf p-Toluolsulfosäure-äthylester.

4 g p-Toluolsulfosäure-äthylester wurden mit 3 g sublimiertem Eisenchlorid in einem mit Ableitungsrohr versehenen Kölbchen 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Schmelzpunkt des Esters (32°) tritt bereits eine stürmische Chloräthylentwicklung ein, die im Laufe einer $^1/_2$ Stunde beendet ist. Das entweichende Chloräthyl wird mit Wasser gewaschen, mit Schwefelsäure getrocknet und in einer Äther–Kohlensäuremischung kondensiert. Erhalten wurden 1,02 g Chloräthyl, entsprechend 85% der Theorie.[1])

[1]) Benzoesäure-äthylester reagiert mit $FeCl_3$ beim Erwärmen auf dem Wasserbad nicht.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

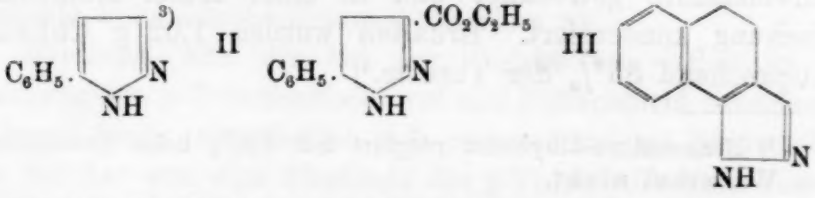
I. Über Dihydronaphtho-pyrazol

Von **K. v. Auwers** und **Chr. Wiegand**

(Eingegangen am 23. April 1932)

In einer Reihe von Arbeiten ist gezeigt worden, daß bei der Alkylierung eines Pyrazols, Indazols oder Tetrahydroindazols in der Regel je zwei strukturisomere N-Derivate nebeneinander entstehen, daß jedoch nicht selten das Mengenverhältnis ganz zu Gunsten des einen Isomeren verschoben ist. Ähnliches gilt für den Aufbau derartiger Verbindungen aus Oxymethylenketonen und Alkyl- oder Aryl-hydrazinen. Maßgebend für den Verlauf der Reaktion sind der Bau des Stammkörpers, Art und Stellung der in ihm etwa schon vorhandenen Substituenten und die Natur des eintretenden Radikals.

Unter anderen Substanzen wurden auch das 5-Phenyl-pyrazol[1]) (I) und sein 3-Carbonsäure-äthylester[2]) (II) nach dieser Richtung hin untersucht.



Bei der Methylierung des ersten Körpers wurde überwiegend das 1,3-Derivat gebildet, doch entstanden daneben beträchtliche Mengen des 1,5-Isomeren. Bei der Äthylierung trat dagegen das 1,5-Derivat dermaßen zurück, daß seine Bildung zunächst übersehen wurde. Der Eintritt des Carboxäthyls bewirkte, daß nunmehr bei der Methylierung sich

---

[1]) Auwers u. W. Schmidt, Ber. 58, 528 (1925).

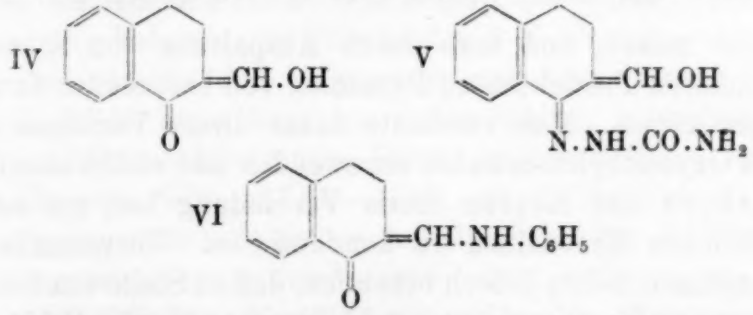
[2]) Auwers u. Ch. Mausolf, Ber. 60, 1730 (1927).

[3]) Die Stellung des Iminowasserstoffs ist in den Formeln willkürlich angenommen.

die Isomeren etwa die Waage hielten, und von den Produkten der Äthylierung immerhin etwa ein Drittel auf das 1,5-Isomere entfiel.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob sich diese Verhältnisse ändern würden, wenn man die freie Drehbarkeit des Phenyls um die Achse der es mit dem Pyrazolkern verbindenden Valenz aufhob, den Benzolring also in einer bestimmten Lage festlegte. Ein Körper, der dieser Bedingung entspricht, ist das Dihydronaphtho-pyrazol III.

Man erhält diese Substanz durch Einwirkung von Hydrazin auf das Oxymethylen-α-tetralon (IV), das leicht aus dem Keton und Ameisensäureester nach der Claisenschen Methode entsteht. Zweckmäßiger ist es jedoch, wie in ähnlichen Fällen, das



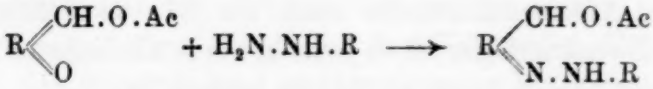
Oxymethylen-keton zunächst in sein Semicarbazon zu verwandeln und dieses dann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das Pyrazol überzuführen. Die Löslichkeit des Semicarbazons in Alkalien und eine Farbreaktion mit Eisenchlorid deuten darauf hin, daß ihm die Formel V zukommt, die auch durch Analogien gestützt wird. Derartige Verbindungen gehen mehr oder weniger leicht durch Austritt von Wasser in Pyrazol-N-carbonamide über. Die Semicarbazone des Oxymethylen-cyclohexanons und einiger seiner Homologen tun dies so leicht, daß sie selber bisher nicht gefaßt werden konnten. Nur das Derivat des 1,2-Methyl-cyclohexanons ist beständiger; was dort das benachbarte Methyl bewirkt, tut in unserem Falle der gleichfalls in Nachbarstellung angeschweißte Benzolring. Man wird also vermutlich der gleichen Erscheinung auch bei anderen in ortho-Stellung substituierten Oxymethylenketonen begegnen.

Versuche, das Semicarbazon des Oxymethylen-tetralons in ein Pyrazol-carbonamid zu verwandeln, führten nicht zum

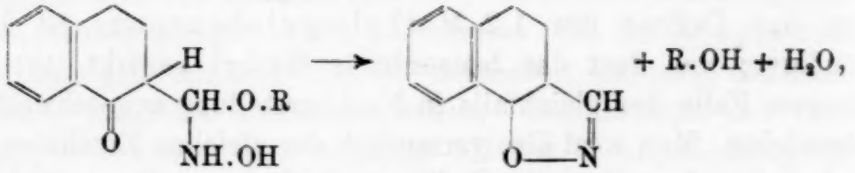
Ziel. Erhitzte man es z. B. mit Eisessig, so wurde es entweder unverändert zurückgewonnen, oder man erhielt gleich das Pyrazol. Das erwartete N-Carbonamid ist also offenbar sehr leicht verseifbar.

Mit überschüssigem Semicarbazid entsteht ein bei 231° bis 232° schmelzender Körper ohne bemerkenswerte Eigenschaften, vermutlich ein Disemicarbon.[1])

Zu der Zeit, in der diese Untersuchung ausgeführt wurde, glaubte man noch, daß die Kondensation von Estern der Oxymethylen-ketone mit Hydrazinen und ähnlichen Reagentien nach dem Schema



verlaufen müsse, und man durch Abspaltung von Säure aus den primären Produkten zu Pyrazolen von bestimmter Struktur gelangen könne. Man versuchte daher dieses Verfahren auch auf das Oxymethylen-tetralon anzuwenden und stellte eine Reihe von Äthern und Estern dieser Verbindung her, um sie mit verschiedenen Hydrazinen zu kondensieren. Vorversuche mit Hydroxylamin ließen jedoch erkennen, daß an Stelle von Kondensation ganz oder überwiegend Addition stattfand. Schlämmte man nämlich einen dieser Äther oder Ester in Alkohol auf und ließ bei Zimmertemperatur mit essigsaurem Hydroxylamin stehen, so bildete sich regelmäßig ein Isoxazol. Dasselbe geschah auch, wenn man bei — 15° arbeitete, oder unter verschiedenen Bedingungen freies Hydroxylamin auf das Derivat des Oxymethylenketons einwirken ließ. Da besondere Versuche zeigten, daß diese Äther und Ester keineswegs ungewöhnlich empfindlich gegen verseifende Mittel sind, wird der Prozeß sich nach folgendem Schema abspielen:



denn nur so wird die leichte Abspaltung von Alkohol oder Säure verständlich. Auf die geplanten Versuche mit Hydrazinen

[1]) Eine Analyse der Verbindung ist unterblieben.

wurde daher verzichtet, da man keine eindeutigen Ergebnisse von ihnen erwarten durfte. Auch das Isoxazol wurde nicht weiter untersucht.

Bemerkenswert ist, daß auch das aus dem Oxymethylen-tetralon und Anilin entstehende Anilid (VI) mit Hydroxylamin in gleicher Weise reagiert, denn auch unter den mildesten Bedingungen tritt Anilin aus, und es entsteht wiederum das Isoxazol.

Bei der Kondensation von Methyl-hydrazin mit freiem Oxymethylen-tetralon bildete sich fast ausschließlich ein N-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol, dessen Pikrat bei 187—188° schmolz. Spätere Methylierungsversuche (vgl. unten) lehrten ein Isomeres kennen mit einem Pikrat vom Schmp. 166—167°. Da in der Gruppe des Indazols die Pikrate der 2-N-Alkyl-derivate höher schmelzen als die der 1-Isomeren und damals auch für die Hydroindazole diese Regel zu gelten schien, betrachtete man die zum höher schmelzenden Pikrat gehörende Base, ein farbloses Öl vom $Sdp._{10}$ 174,5—175°, als 2-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol, da andere Anhaltspunkte für die Verteilung der Formeln auf die beiden Isomeren nicht vorlagen. Als jedoch später die Struktur dieser Basen auf exakte Weise bestimmt werden konnte (vgl. die nachstehende Arbeit), ergab sich, daß die erwähnte Regel hier nicht zutrifft, die Formeln vielmehr zu vertauschen sind.[1])

Ähnlich verhielt es sich mit den entsprechenden Phenyl-derivaten. Sowohl freies wie salzsaures Phenylhydrazin verwandelten das Oxymethylen-tetralon in ein Gemisch zweier Pyrazole, die mit Hilfe ihrer Pikrate getrennt werden konnten. Ihre Schmelzpunkte liegen bei 127—128° und 104—105°; die Pikrate schmelzen bei 141—142° und 123°. Wieder wurde später festgestellt, daß die Verbindung mit dem hochschmelzenden Pikrat nicht das 2-, sondern das 1-Phenyl-dihydronaphtho-pyrazol ist, die andere das 2-Derivat.[1]) Das Mengenverhältnis der beiden Isomeren war, unabhängig von den Versuchsbedingungen, ungefähr wie 5 Teile 1-Derivat zu 1 Teil 2-Derivat.

[1]) In der Dissertation des einen von uns sind die Verbindungen nach der ursprünglichen Auffassung formuliert.

Das Dihydronaphtho-pyrazol selber ist ein fester Körper vom Schmp. 125°, der unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert.

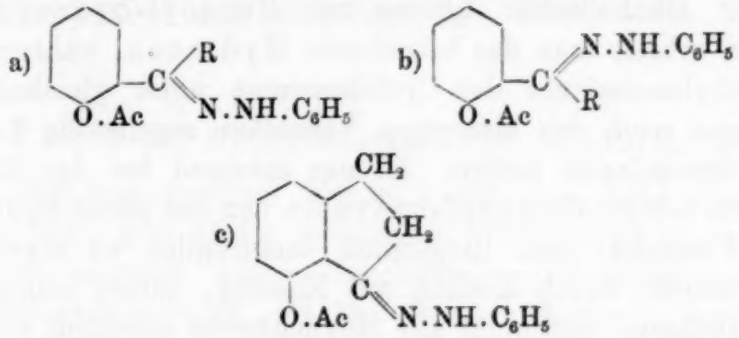
Wurde das Pyrazol mit Jodmethyl in Gegenwart von Alkali behandelt, so bildete sich überwiegend das 1-Methylderivat mit dem Pikrat (187—188°). Das in geringerer Menge entstandene 2-Isomere wurde nicht in Substanz isoliert, sondern nur durch sein bei 166—167° schmelzendes Pikrat charakterisiert. Wurde die Methylierung im Rohr bei 100° ohne Alkali vollzogen, so war das Ergebnis ungefähr das gleiche.

Phenyl-pyrazol und Dihydronaphtho-pyrazol verhalten sich demnach bei der Alkylierung verschieden: in jenem bevorzugt das eintretende Radikal das vom Substituenten entferntere Stickstoffatom, in diesem sucht es lieber das benachbarte auf. Der Umstand, daß in der tricyclischen Verbindung nicht nur ein der Stickstoffgruppe benachbartes Wasserstoffatom substituiert ist, kann für diesen Unterschied kaum in Betracht kommen, denn nach mannigfachen Erfahrungen verhalten sich die in 4-Stellung substituierten Pyrazole ganz wie die Stammsubstanz. Dagegen kann man sich vorstellen, daß im Dihydronaphtho-pyrazol der Benzolkern sich in einer Lage befindet, in der er den Zutritt von Substituenten zum benachbarten Stickstoffatom verhältnismäßig wenig hindert, während er im Phenyl-pyrazol sich entweder dauernd in einer stärker hemmenden Lage einstellen oder diese bei Drehung um die Achse der verbindenden Valenz periodisch einnehmen kann.

Als Stütze für diesen Erklärungsversuch können Beobachtungen dienen, die seinerzeit über die Wanderung von Säureresten in den Molekülen von o-Oxy-aldehyden und -ketonen gemacht wurden.[1]) Während diese molekulare Umlagerung bei den Derivaten der Aldehyde in der Regel leicht erfolgt, unterbleibt sie bei den Keton-Abkömmlingen, sobald deren Carbonyl außer dem aromatischen Rest noch ein größeres Radikal trägt. Es wurde dies darauf zurückgeführt, daß zwar in der Stellung a) der Seitenkette und des Phenylhydrazinrestes der Übertritt vom Sauerstoff zum Stickstoff auch bei

[1]) Auwers, Hilliger u. Wulf, Ann. Chem. **429**, 197 (1922).

umfänglichen R möglich sein sollte, in der Stellung b) dagegen durch die Raumerfüllung von R verhindert werden könnte.



Im Einklang mit dieser Annahme wurde festgestellt, daß die Wanderung möglich ist, sobald die Seitenkette durch Ringschluß in einer Lage festgehalten wird, in der sie nicht mehr hinderlich sein kann, denn die Acylverbindungen der Phenylhydrazone von o-Oxy-hydrindonen (c) sind umlagerungsfähig.

Ob die Übertragung dieser Anschauung auf die besprochenen Erscheinungen bei den Pyrazolen berechtigt ist, wird sich freilich erst dann beurteilen lassen, wenn ein umfangreicheres Beobachtungsmaterial vorliegt. Die Phenylderivate scheiden für den Vergleich aus, da sie nicht durch direkte Substitution hergestellt werden können, sondern durch eine andersartige Reaktion entstehen, bei dieser aber zum Teil Faktoren wirksam sind, die mit der Struktur der Pyrazole nichts zu tun haben.

Zur Ergänzung der Untersuchung des Dihydronaphthopyrazols haben wir uns noch etwas mit seinen N-Acyl-Verbindungen beschäftigt. Alle direkten Acylierungsversuche führten zu 1-Derivaten, mochte man mit Säure-anhydriden oder -chloriden arbeiten und die Bedingungen beliebig verändern. Es entspricht dies ganz dem Verhalten der Tetrahydro-indazole. Daß in den entstandenen Verbindungen der Säurerest an das 1-Stickstoffatom gebunden ist, geht daraus hervor, daß sie in trocknem Äther gegen Chlorwasserstoff widerstandsfähig sind, während 2-Acyl-derivate von ihm gespaltet werden.

Einen weiteren Beweis für die Konstitution dieser Verbindungen durch Darstellung der isomeren 2-Derivate zu er-

bringen, gelang in dem einen Fall, wo es versucht wurde, nicht. Als man nämlich das Oxymethylen-tetralon in angesäuerter alkoholischer Lösung mit Benzoyl-hydrazin erwärmte, erhielt man das betreffende Hydrazon, während die Oxymethylen-derivate der Cyclohexanone unter gleichen Bedingungen nach den bisherigen Versuchen regelmäßig 2-Acyl-tetrahydro-indazole liefern. Ebenso entstand bei der Einwirkung von o-Nitrobenzoyl-hydrazin nur das offene Hydrazon. Auch Versuche, den Ringschluß nachträglich zu erzwingen, beispielsweise durch Kochen mit Eisessig, hatten keinen Erfolg. Indessen sind nicht alle Möglichkeiten erschöpft worden; es ist kaum daran zu zweifeln, daß unter geeigneten Bedingungen diese Hydrazone sich doch in Acyl-pyrazole überführen lassen werden.

Warum bei diesen Verbindungen der Ringschluß weniger leicht eintritt als bei verwandten Substanzen, läßt sich nicht sagen, wie denn das ganze Kapitel: Übergang von Hydrazonen in Pyrazole und Pyrazoline reich an auffallenden Erscheinungen, um nicht zu sagen Widersprüchen, ist.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß das 1-[o-Nitrobenzoyl]-derivat des Dihydronaphtho-pyrazols, das in weißen Blättchen krystallisiert, im diffusen Tageslicht sich dunkel färbt, beim Erhitzen auf 130—135° aber wieder farblos wird. Ähnliche Beobachtungen sind bereits früher gemacht worden. Beispielsweise färben sich die 1-Nitrobenzoyl-derivate des Indazols — unabhängig von der Stellung der Nitrogruppe — im Sonnenlicht rasch schokoladebraun, während die 2-Isomeren dies entweder gar nicht oder nur in abgeschwächtem Maße tun.[1]) Beim 3-Methyl-indazol beschränkt sich die Erscheinung auf die beiden ortho-Derivate.[2]) Bei Acyl-Verbindungen ohne Nitrogruppen wurde sie bisher noch nicht beobachtet.

Experimenteller Teil

Im folgenden werden zunächst das Oxymethylen-α-tetralon und seine Umwandlungsprodukte beschrieben. Die letzteren dienten für die im allgemeinen Teil besprochenen

[1]) Auwers u. Allardt, Ann. Chem. **438**, 16 (1924).
[2]) Auwers u. Lohr, Dies. Journ. [2] **108**, 311 f. (1924).

Versuche zur Bestimmung der Struktur verschiedener Verbindungen. Der zweite Teil bringt Angaben über das Dihydronaphtho-pyrazol und seine Derivate

I.

1-Keto-2-oxymethylen-tetrahydronaphthalin

In 500 ccm trocknes Benzol preßt man 9,2 g Natrium (1 Atom-Gew.), gibt 58,4 g α-Tetralon (1 Mol.-Gew.) hinzu und läßt dann langsam unter Umschütteln und Kühlen 36 g Ameisensäure-äthylester ($1^1/_5$ Mol.-Gew.) zufließen. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hat, löst man das ausgeschiedene Natriumsalz, das mitunter noch geringe Mengen unverbrauchten Metalls einschließt, vorsichtig in Wasser, trennt von der Benzolschicht ab, schüttelt die wäßrige Schicht zweimal mit Benzol durch und säuert sie dann mit verdünnter Salzsäure an. Es scheidet sich ein braunes Öl ab, das man in Äther aufnimmt, mit Natriumsulfat trocknet und dann rektifiziert. Unter 10 mm Druck siedet das Produkt konstant bei 153,5—154° (korr.). Die Ausbeute beträgt 70—75 % d. Th.

Das Oxymethylen-α-tetralon (IV) ist ein gelbes, stark lichtbrechendes Öl, das unter Luftabschluß lange, jedoch nicht unbegrenzt, haltbar ist. Nach Jahren fand man das Röhrchen, in dem ein Präparat des Körpers eingeschmolzen war, durch den bei der allmählichen Zersetzung entstandenen Gasdruck zerschmettert vor. Es löst sich in Laugen, Alkali-carbonaten und -bicarbonaten sowie den gebräuchlichen organischen Mitteln. Mit Eisenchlorid gibt es in Alkohol eine intensive Rotfärbung; beim Auflösen in Natronlauge färbt sich die Flüssigkeit stark carminrot.

0,1444 g Subst.: 0,4021 g CO_2, 0,0698 g H_2O. — 0,1165 g Subst.: 0,3228 g CO_2, 0,0604 g H_2O.[1])

$C_{11}H_{10}O_2$	Ber. C 75,8	H 5,8
	Gef. „ 75,9, 75,6	„ 5,4, 5,8

I. $d_4^{18,0} = 1{,}1831$; $d_4^{20} = 1{,}181$. — $n_\alpha = 1{,}62460$, $n_{He} = 1{,}63727$, $n_\beta = 1{,}67574$ bei 18,0°. — $n_{He}^{20} = 1{,}6364$.

II. $d_4^{13,3} = 1{,}1839$; $d_4^{20} = 1{,}177$. — $n_\alpha = 1{,}62023$, $n_{He} = 1{,}63251$, $n_\beta = 1{,}66996$ bei 13,3°. — $n_{He}^{20} = 1{,}6295$.

[1]) Analyse von Hrn. C. Mahr.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{10}O'O''\overline{\ }_4$ (174,08)		47,92	48,27	1,12
Gef.	I	51,99	52,83	3,34
	II	51,67	52,48	3,26
E M (Mittel)		+3,91	+4,39	+2,18
E Σ	„	+2,25	+2,52	+195 %

Die hohen Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen sind ein neuer Beleg für die exaltationssteigernde Wirkung eines Hydroxyls, das sich am Ende eines konjugierten Systems befindet. Ob der Körper ein reines Enol ist oder ob er mehr oder weniger von der Aldoform enthält, läßt sich den Zahlen nicht entnehmen.

Äthyläther. 8,7 g Oxymethylen-keton wurden in 25 g Methyl-äthyl-keton mit 7 g frisch geglühter staubfreier Pottasche und 12 g Äthyljodid 1 Tag unter Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung ging das Reaktionsprodukt unter 10 mm Druck bei 170—170,5° (korr.) über.

Der Äther ist ein gelbliches, stark lichtbrechendes Öl von unangenehmem Geruch. In alkoholischer Lösung tritt bei Zusatz von Eisenchlorid nach kurzer Zeit infolge beginnender Verseifung Enolreaktion auf.

0,1228 g Subst.: 0,3471 g CO_2, 0,0784 g H_2O.

$C_{13}H_{14}O_2$	Ber. C 77,2	H 7,0
	Gef. „ 77,1	„ 7,1

$d_4^{15,5} = 1{,}1188$; $d_4^{20} = 1{,}114$. — $n_\alpha = 1{,}58533$, $n_{He} = 1{,}59372$, $n_\beta = 1{,}61650$ bei 15,5°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5917$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O'O''\overline{\ }_4$ (202,11)	57,23	57,62	1,26
Gef.	60,57	61,28	2,60
E M	+3,34	+3,66	+1,34
E Σ	+1,65	+1,81	+106 %

Daß die Exaltationen dieses Äthers niedriger sind als die der Stammsubstanz entspricht der Regel, daß Gruppen OR und OAc weniger exaltierend wirken als Hydroxyl. Die Erscheinung tritt hier besonders deutlich hervor, weil das Oxymethylen-keton sehr hohe Exaltationen besitzt, und dementsprechend auch der Abfall groß ist.

Acetyl-derivat. Wurde wie das Benzoat (vgl. unten) in Pyridin dargestellt. Weiße Nadeln vom Schmp. 124°.

0,1123 g Subst.: 0,2977 g CO_2, 0,0556 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_3$	Ber. C 72,2	H 5,6
	Gef. „ 72,3	„ 5,5

Carbäthoxy-derivat. Aus Chlorameisensäure-äthylester und Oxymethylen-keton in Pyridin. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 81,5—82,5°.

0,1341 g Subst.: 0,3368 g CO_2, 0,0707 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_4$	Ber. C 68,3	H 5,7
	Gef. „ 68,5	„ 5,9

Benzoyl-derivat. 17,4 g Oxymethylen-tetralon (1 Mol.-Gew.) in 8,7 g Pyridin ($1^1/_{10}$ Mol.-Gew.) versetzte man mit dem doppelten Volumen Äther und ließ dann unter Eiskühlung langsam eine ätherische Lösung von 14 g Benzoylchlorid (1 Mol.-Gew.) zutropfen. Nach $^1/_2$ Stunde saugte man den entstandenen Krystallbrei ab und verrieb ihn mit verdünnter Schwefelsäure. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Verfilzte, dünne Nadeln aus Schwerbenzin. Schmp. 112° bis 113°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, mäßig in Alkohol und Äther.

0,1706 g Subst.: 0,4854 g CO_2, 0,0716 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_3$	Ber. C 77,7	H 5,1
	Gef. „ 77,6	„ 4,7

Anilid (VI). Eine konz. alkoholische Lösung von 8,7 g Oxymethylen-keton und 4,7 g Anilin wurde kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schied sich das Anilid in gelben Nadeln aus; der Rest wurde aus dem Filtrat durch Ausspritzen mit Wasser gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 70—80°) schmolz die Substanz bei 115—116°. $Sdp._{10}$: 250—251°.

0,0863 g Subst.: 4,3 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{17}H_{15}ON$	Ber. N 5,6	Gef. N 5,7

Methylanilid. Wurde entsprechend dargestellt und gleichfalls aus Benzin umkrystallisiert. Rötlichgelbe Krystalle vom Schmp. 90—91°.

0,1722 g Subst.: 8,3 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{18}H_{17}ON$	Ber. N 5,3	Gef. N 5,4

Mono-semicarbazon (V). Zu einer alkoholischen Lösung von 7 g Oxymethylen-keton gab man unter Eiskühlung eine

konz. wäßrige Lösung von 4,4 g salzsaurem Semicarbazid und der entsprechenden Menge Natriumacetat. Es fielen gelbliche Nadeln aus, die zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert oder mehrfach mit Methylalkohol ausgekocht wurden. Schmelzpunkt: 200°. In den meisten organischen Mitteln sehr schwer löslich; in Natronlauge mit gelber Farbe löslich. Gibt in Alkohol mit Eisenchlorid eine schmutzig-rote Färbung.

Mit salzsaurem Semicarbazid entstand derselbe Körper.

0,0898 g Subst.: 0,2064 g CO_2, 0,0448 g H_2O.

$C_{12}H_{13}O_2N_3$	Ber. C 62,3	H 5,7
	Gef. „ 62,7	„ 5,6

Benzoyl-hydrazon (nach V). Eine Lösung von 1,7 g Keton und 1,4 g Benzoyl-hydrazin wurde mit 3 Tropfen Salzsäure versetzt und kurze Zeit erwärmt. Das Kondensationsprodukt schied sich bald in kleinen, gelben Nadeln aus und wurde aus Aceton umkrystallisiert. Ausbeute: fast quantitativ. Schmelzpunkt: 154—155°. Löslich in Natronlauge.

0,0974 g Subst.: 8,4 ccm N (14°, 743 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$	Ber. N 9,6	Gef. N 9,9

o-Nitrobenzoyl-hydrazon. Wurde entsprechend dargestellt und zur Reinigung mit Aceton ausgekocht. Schwachgelbe Krystalle vom Schmp. 196°. Im allgemeinen sehr schwer löslich, wird jedoch von Natronlauge aufgenommen.

0,1764 g Subst.: 18,9 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{18}H_{15}O_4N_3$	Ber. N 12,5	Gef. N 12,3

2-Phenylhydrazon des 1,2-Diketo-tetrahydro-naphthalins. In eine wäßrig-alkoholische Lösung von 3,5 g Oxymethylen-keton und etwas mehr als der berechneten Menge Natriumacetat ließ man die äquivalente Menge Diazobenzolchlorid einlaufen.[1]) Nach einigem Stehen schied sich das Kupplungsprodukt in rotgelben Blättchen aus, die aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Schmp.: 83°.

0,2456 g Subst.: 24,4 ccm N (17,5°, 740 mm).

$C_{16}H_{14}ON_2$	Ber. N 11,2	Gef. N 11,1

[1]) Vgl. Bishop, Claisen u. Sinclair, Ann. Chem. 281, 347 (1894), Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Oxymethylen-campher.

II.

Dihydronaphtho-pyrazol (III)

Man kocht das oben beschriebene Mono-semicarbazon $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde mit der 4—5 fachen Menge Schwefelsäure 1 : 3, wobei im Anfang unter starkem Aufschäumen Kohlendioxyd entweicht. Dann wird mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Ammoniak übersättigt. Nach 2 maligem Umfällen krystallisiert man zum Schluß die Substanz aus Schwerbenzin um. Empfehlenswerter ist es jedoch, das Rohprodukt durch Destillation im Vakuum zu reinigen.

Kleine, weiche Nadeln vom Schmp. 123°. Sdp.$_{11}$: 212° bis 213°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, desgleichen in Mineralsäuren.

0,0964 g Subst.: 0,2736 g CO_2, 0,0528 g H_2O.

$C_{11}H_{10}N_2$	Ber. C 77,6	H 5,9
	Gef. „ 77,4	„ 6,1

Das Pikrat der Base fällt aus Äther in gelben Nadeln und läßt sich aus Methylalkohol umkrystallisieren. Schmelzpunkt: 192—193°.

1- und 2-Methyl-derivat. a) Bei Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Oxymethylen-keton und Methylhydrazin-sulfat in wäßrig-alkoholischer Lösung erwärmte sich die Flüssigkeit schwach. Man ließ 1 Tag stehen, übersättigte mit Lauge, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete und rektifizierte. Unter 11 mm Druck ging das gesamte Produkt bei 175—175,5° (korr.) als gelbliches Öl über. Das Pikrat fiel aus stark verdünnter ätherischer Lösung in schwefelgelben Nadeln aus und war fast einheitlich. Schmp.: 187° bis 188°. Es war also im wesentlichen das 1-Methyl-derivat entstanden.

0,1292 g Subst.: 0,3709 g CO_2, 0,0773 g H_2O.

$C_{12}H_{12}N_2$	Ber. C 78,2	H 6,6
	Gef. „ 78,3	„ 6,7

$d_4^{16,3} = 1,1472$. — $d_4^{20} = 1,143$. — $n_\alpha = 1,61838$, $n_{He} = 1,62619$, $n_\beta = 1,64640$ bei 16,3°. — $n_{He}^{20} = 1,6245$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{12}N^{II\,N-}N^{=C}\Gamma_4$ (184,12)	54,68	55,11	1,40
Gef.	56,26	56,83	2,02
E M	+1,58	+1,72	+0,62
E Σ	+0,86	+0,93	+44 %

Die Exaltationen sind höher als man nach dem spektrochemischen Verhalten von 1-Alkyl-5-phenyl-pyrazolen, die als Vergleichsmaterial am ersten in Betracht kommen könnten, erwarten sollte; da es sich aber vorläufig um eine vereinzelte Beobachtungsreihe handelt, lassen sich die Verhältnisse noch nicht beurteilen.

b) Eine Lösung von 3,4 g Dihydronaphtho-pyrazol (1 Mol.-Gew.), 0,7 g Natrium ($1^1/_2$ At.-Gew.) und 5,7 g Methyljodid (2 Mol.-Gew.) in absolutem Methylalkohol wurde bis zum Eintritt neutraler Reaktion gekocht. Nach bekannter Aufarbeitung destillierte man das Rohprodukt im Vakuum, nahm es in 200 ccm Äther auf und gab die berechnete Menge Pikrinsäure hinzu. Es fielen sofort 5,5 g eines Pikrates aus, das bei 145° bis 148° schmolz. Zur Reinigung löste man die Substanz in heißem Aceton. Beim Erkalten schied sich ein Pikrat, das 1-Derivat, aus, das bei 187—188° schmolz und bei weiterem Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Durch allmähliches Einengen der Mutterlauge gewann man Produkte, die in der Gegend von 155° unscharf schmolzen, aber durch Umkrystallisieren aus Aceton oder Methylalkohol leicht gleichfalls auf den Schmp. 187—188° gebracht werden konnten. Dagegen wurde der Schmelzpunkt eines Pikrates, das sich beim Eindunsten des ursprünglichen ätherischen Filtrates abschied und anfangs bei 155—164° schmolz, bei 166° bis 167° konstant. Dieses, in erheblich geringerer Menge entstandene Salz, gehört zum 2-Methyl-derivat. Es krystallisiert gleichfalls in gelben Nadeln.

Beide Pikrate wurden analysiert.

0,0632 g Subst. (188°): 9,35 ccm N (17°, 751 mm). — 0,0786 g Subst. (167°): 12,0 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{18}H_{15}O_7N_5$ Ber. N 17,0 Gef. N 16,9, 17,2

c) Als das Pyrazol mit überschüssigem Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt wurde, war das Ergebnis ähnlich wie beim vorigen Versuch.

1- und 2-Phenyl-derivat. Beim Vermischen von 8,7 g Oxymethylen-keton und 5,4 g Phenylhydrazin vereinigten sich beide Stoffe stürmisch. Das nach dem Erkalten erstarrte Rohprodukt, das ein Gemisch der beiden Phenyl-derivate war, schmolz bei 84—86° und wurde analysiert.

0,1189 g Subst.: 0,3617 g CO_2, 0,0621 g H_2O. — 0,1227 g Subst.: 12,1 ccm N (12°, 744,5 mm).

$C_{17}H_{14}N_2$	Ber. C 82,9	H 5,7	N 11,4
	Gef. „ 82,9	„ 5,8	„ 11,4

Zur Trennung behandelte man das Gemisch in Äther mit der berechneten Menge Pikrinsäure. Der gleich ausfallende Körper schied sich aus Alkohol in schwefelgelben, glänzenden Nadeln aus und schmolz sofort konstant bei 141—142°. Diese Substanz ist das Pikrat des 1-Phenyl-derivates, das in weit größerer Menge entsteht. Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base ließ sich leicht aus Methylalkohol umkrystallisieren. Kurze, durchsichtige, glasglänzende Prismen vom Schmp. 127—128°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, mäßig in Methylalkohol und Benzin.

Aus der ätherischen Mutterlauge erhielt man in geringerer Menge ein Pikrat, das gleichfalls aus Alkohol umkrystallisiert werden konnte und konstant bei 123° schmolz. Die zugehörige Base, das 2-Phenyl-derivat, ähnelt sowohl in seinem Aussehen wie in seinen Löslichkeitsverhältnissen ganz dem 1-Isomeren und schmilzt bei 104—105°.

Eine Kondensation des Oxymethylen-ketons mit salzsaurem Phenylhydrazin verlief ähnlich, nur wurde etwas mehr 2-Derivat gebildet.

Während in den besprochenen Fällen der Ringschluß zum Pyrazol glatt erfolgt, ist dies bei Verwendung von p-Nitrophenylhydrazin nicht in gleichem Maß der Fall. Zwar war die entstandene Verbindung, die bei 137—138° schmolz, ihrem Stickstoffgehalt nach ein Pyrazol (gef. N 14,6 und 14,5, statt ber. 14,4), doch verriet die Rotfärbung mit alkoholischer Lauge, daß die Substanz etwas p-Nitrophenyl-hydrazon enthielt. Auch durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol ließ sich diese Beimengung nicht entfernen.

Es ist dies ein weiteres Beispiel für die mehrfach beobachtete Tatsache, daß eine para-ständige Nitrogruppe im Phenylhydrazinrest den Ringschluß erschwert oder unter Umständen sogar ganz verhindert.[1])

[1]) Vgl. z. B. Auwers u. Kreuder, Ber. 58, 1975 (1925).

1-Carbomethoxy-derivat. Man erhitzte das Pyrazol mit der 2fach molekularen Menge Chlorameisensäure-methylester bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, verjagte den Überschuß des Esters und krystallisierte den Rückstand aus Methylalkohol um. Schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 116° bis 116,5°.

0,0940 g Subst.: 10,2 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{13}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,3

1-Carbäthoxy-derivat. Wurde analog dargestellt und aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 63—64°.

0,1524 g Subst.: 15,9 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 11,6 Gef. N 11,8

1-Acetyl-derivat. Man löste das Pyrazol in Essigsäureanhydrid, erwärmte kurze Zeit auf dem Wasserbad, entfernte das überschüssige Anhydrid durch Kochen mit Methylalkohol und krystallisierte den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Kleine, schimmernde Blättchen vom Schmp. 82,5—83,5°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0968 g Subst.: 11,35 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{13}H_{12}ON_2$ Ber. N 13,2 Gef. N 13,3

Der gleiche Körper wurde nach der Pyridinmethode erhalten.

1-Benzoyl-derivat. Wurde nach der Pyridinmethode dargestellt. Kleine, glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 141°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,0814 g Subst.: 7,3 ccm N (14°, 757 mm).

$C_{18}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,2 Gef. N 10,5

1-[o-Nitrobenzoyl]-derivat. Wurde nach der Pyridinmethode dargestellt. Kleine, weiße Blättchen aus Aceton. Schmp.: 157—158°. Färbt sich am Licht dunkel. Mäßig löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1400 g Subst.: 16,4 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{18}H_{13}O_3N_3$ Ber. N 13,2 Gef. N 13,3